



TITLE:

木材の横圧縮大変形の永久固定(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

井上, 雅文

CITATION:

井上, 雅文. 木材の横圧縮大変形の永久固定. 京都大学, 1993, 博士(農学)

ISSUE DATE:

1993-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3066274>

RIGHT:

木材の横圧縮大変形の永久固定

1993

井 上 雅 文

序言

木材の輸入大国である日本を第三世界の国土荒廃の張本人とする国際世論の中で、東南アジア諸国における原木丸太の輸出規制などにより、我国の広葉樹材の輸入量は著しく減少している。また、継続的な円高や、貿易収支の不均衡を是正するため、北米産針葉樹材の輸入が増加傾向にある。一方、第二次世界大戦後に植林されたスギ、ヒノキなどの人工針葉樹林が主伐期に入り、国内産針葉樹材の供給の増加が見込まれている。現在、我国における森林資源総蓄積量の中で針葉樹材の占める割合は61%に達しており、今後の木材供給においては、広葉樹材が不足し、針葉樹材が余剰する状況が予想される。

広葉樹材は、種類が豊富でその特徴も多岐にわたっており、机、椅子などの家具類や床材などの各種内装用材料として多く利用されている。その外、パルプ用材やシイタケ原木などに利用されるなど、広葉樹材の利用範囲は極めて広い。一方、針葉樹材においては、年輪や節に自然味を求めた一部の家具や内装用材を除いて、建築用構造材料としての利用が大部分を占め、現状ではその利用範囲が限られている。近年、木質環境の人間に及ぼす生理的、情緒的効用が科学的に明らかにされつつあり、家具や内装用材などの環境用材としての木材の需要は、今後ますます増加するものと予想される。従って、広葉樹材の代替としての針葉樹材の利用が求められ、そのための技術開発が不可欠なものとなるであろう。

一般に、針葉樹材は、広葉樹材に比べて柔らかく、また、早材と晩材で比重などの物理的性質の差が大きく、家具や内装用材に利用するには、特に表面物性や水分に対する寸法安定性を改善する必要がある。軟質木材の表面物性などの強度的性質を改善するには、木材を横方向に圧縮大変形させることが有効である。近年、マイクロ波加熱の応用やアルカリ処理などの化学処理によって木材を軟化する新しい技術が開発され、木材に大変形を与えることが比較的容易となっている。しかし、与えられた変形は、乾燥状態では、ドラインゲットによってその形状を維持するが、水分と熱の作用を受けてほぼ変形前の寸法にまで回復することが知られている。したがって、圧縮木材を利用するには、変形を永久に固定する技術の開発が重要な課題となる。

本研究では、木材の横圧縮大変形の水分、熱回復挙動を調べるとともに、種々の物理、化学処理によって変形の永久固定を試み、その機構について検討した。また、木材の比強度が大きい長所を保存したまま、表面硬さや耐摩耗性に優れた材料を得るため、表面層を選択的に圧密した表面層圧密化木材の開発を行った。

目次

序言

第1章 木材の横圧縮大変形とセット材の物性 1

1. 木材の軟化	1
1.1 水分・熱軟化	1
1.2 水分非平衡下における木材の変形	3
1.3 マイクロ波加熱による軟化	3
2. 木材の横圧縮変形	5
3. セット材の物性	7
4. セット材の水分・熱回復	12
5. 結言	14
6. 文献	15

第2章 横圧縮変形の回復とその永久固定 17

1. 緒言	17
2. 実験	17
2.1 供試材料	17
2.2 セットの回復に及ぼす温度の影響	17
2.3 アセチル化処理	18
2.4 ホルマール化処理	19
2.4.1 気相反応	19
2.4.2 液相反応	20
3. 結果と考察	20
3.1 永久固定の機構	20

3. 2	変形回復と木材成分の軟化	24
3. 2. 1	温度の影響	24
3. 2. 2	水分の影響	25
3. 3	架橋の形成と回復力の解放による変形の永久固定	31
3. 3. 1	気相ホルマール処理	32
3. 3. 2	液相ホルマール処理	35
3. 3. 3	ホルマール処理による変形の永久固定	35
4.	結言	39
5.	文献	40

第3章 熱処理および高圧水蒸気処理による圧縮変形の永久固定

1.	緒言	42
2.	実験	43
2. 1	供試材料	43
2. 2	セット材の熱処理と高圧水蒸気処理	44
2. 3	水分・熱回復試験	44
2. 4	寸法安定性試験	44
2. 5	曲げ強度試験	45
2. 6	材色の測定	45
3.	結果と考察	45
3. 1	熱処理による変形の永久固定	50
3. 2	熱処理による寸法安定性の付与	52
3. 3	高圧水蒸気処理による変形の永久固定	57
3. 4	処理材の強度的性質	63
3. 5	処理による材色の変化と耐光性	67
4.	結言	67
5.	文献	69

第4章 メラミンおよびフェノール樹脂含浸処理による

圧縮変形の永久固定

1.	緒言	72
2.	実験	73
2. 1	供試材料	73
2. 1. 1	木材試料	73
2. 1. 2	樹脂試料	73
2. 2	寸法安定性試験	75
2. 3	水分・熱回復試験	76
2. 4	曲げ強度試験	77
2. 5	表面物性	77
2. 6	処理による材色の変化と耐光性	77
3.	結果と考察	77
3. 1	寸法安定性	77
3. 1. 1	樹脂含浸処理と寸法安定性	77
3. 1. 2	乾燥、吸水、煮沸繰返しによる寸法変化	85
3. 1. 3	水分吸着量	87
3. 2	変形の永久固定	89
3. 2. 1	水分・熱回復	89
3. 2. 2	乾燥、吸水、煮沸繰返しによる変形の回復	92
3. 2. 3	永久固定の機構	95
3. 3	処理材の物性	97
3. 3. 1	強度的性質	97
3. 3. 2	表面物性	99
3. 4	処理による材色の変化と耐光性	99
4.	結言	104
5.	文献	105

第5章 表面層圧密化木材の開発	106
1. 緒言	106
2. 表面層圧密化の原理	106
3. 木材表面層への水注入	108
4. マイクロ波照射時の木材内部温度	110
5. 表面層圧密化木材の調製	114
5.1 調製方法	114
5.2 セット量に及ぼす初期含水率の影響	116
5.3 フェノール樹脂水溶液濃度依存性	121
6. 表面層圧密化木材の表面物性	122
6.1 耐摩耗性	122
6.2 表面硬さ	122
7. 表面層圧密化木材の寸法安定性	125
7.1 実験方法	125
7.2 厚さ膨潤	125
7.3 反りの変化	127
8. 横拘束による表面層圧密化木材の調製	130
8.1 反りの軽減	130
8.2 表面層圧密化度の向上	130
9. 溝加工の改良	134
10. 結言	139
11. 文献	140
総括	141
謝辞	144

第1章 木材の横圧縮大変形とセット材の物性

1. 木材の軟化

1.1 水分・熱軟化

木材を熱水に浸漬したり高温の水蒸気で蒸煮すると軟化することについては古くから知られている。

木材の細胞壁は、セルロースからなるマイクロフィブリルフレームワークが、リグニン、ヘミセルロースからなるマトリックス中に埋め込まれた構造をしている。表1-1に、木材から単離したセルロース、リグニン、ヘミセルロースの熱軟化温度（ガラス転移温度）を示す²⁾。セルロースの熱軟化温度は、含水率によらないが、リグニン及びヘミセルロースのそれは、乾燥状態から湿潤状態に変化することによって低温側に大きく移行する。

表1-1 単離した木材成分の熱軟化温度(Goring, 1963)

木材成分	熱軟化温度(°C)	
	乾燥状態	湿潤状態
リグニン	134 - 235	77 - 128
ヘミセルロース	167 - 217	54 - 142
セルロース	231 - 253	222 - 250

図1-1³⁾に、カツラおよびカブール材の放射方向のヤング率と温度の関係を示す。黒丸および白丸は、それぞれカツラおよびカブール材の気乾状態の結果を、実線および点線は、飽水状態および水と同程度の膨潤を木材に生じさせるエチレングリコールを含浸した状態での結果を示す。カツラ材、カブール材ともに、含水率および温度の増加に従い、ヤング率は低下する。飽水状態のカツラ材では、

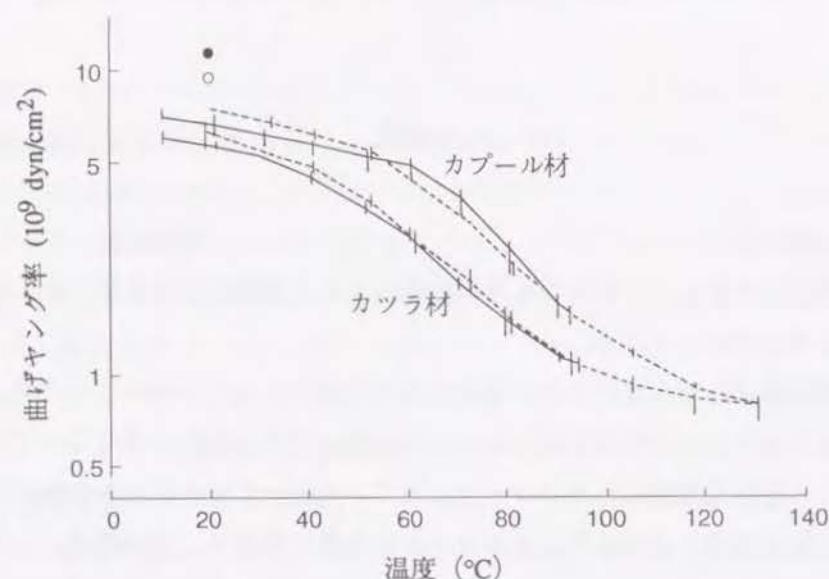


図1-1 カツラおよびカブール材の放射方向の曲げヤング率と温度の関係

注) ●はカツラ材、気乾状態、○はカブール材、気乾状態、
実線は水中、点線はエチレングリコール中

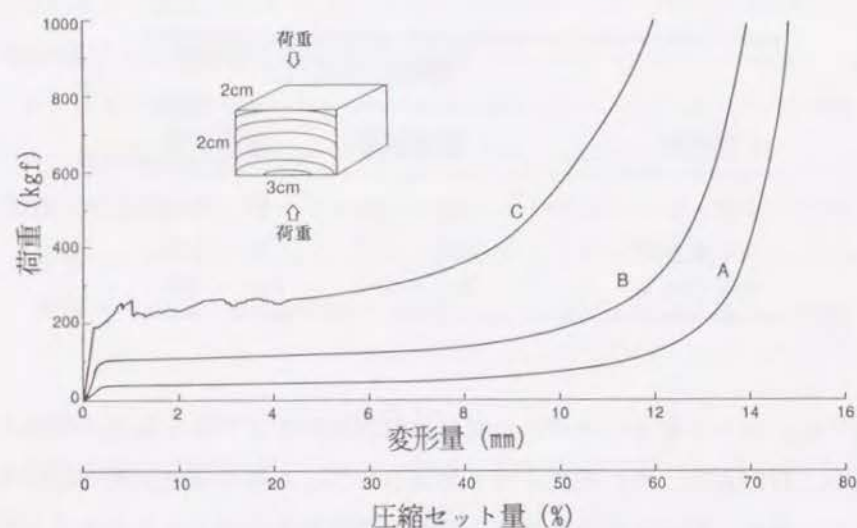


図1-2 木材を放射方向に圧縮変形する時の荷重と変形量の関係

注) Aは飽水状態、95°C、Bは飽水状態、20°C、
Cは気乾状態、20°Cで圧縮変形

軟化の割合は50~90°Cあたりで著しくなり、130°C付近で小さくなる。熱帯産材であるカブール材では、カツラ材に比べて、曲線が全体的に10°C~20°C高い方に移行している。ここで、50°C~90°C付近のヤング率の急激な変化は、マトリックスを構成する成分のガラス転移に基づくものと考えられる⁹⁾。

飽水状態の木材に関し、Hillisら⁴⁾は、70~80°Cと80~100°Cに二つの熱軟化点を認め、前者がヘミセルロース、後者がリグニンのガラス転移点に相当すると報告している。また、佐道⁵⁾は、飽水状態の木材の軟化温度は約80°Cであると報告している。

軟化した木材では、破壊ひずみが著しく大きいことが知られている。例えば、飯田ら⁶⁾は、木材の曲げ破壊ひずみが、20°C、気乾状態のそれを1とすると、20°C、飽水状態では、針葉樹材で1.33、広葉樹材で1.81となり、また100°C、飽水状態では、両者の平均値が4.00となると報告している。

1.2 水分非平衡下における木材の変形

木材は、水分が非平衡の状態にある時、特異な変形挙動を示す⁷⁾。このことは吸放湿過程のクリープや応力緩和によって明瞭に示されている。Hearmonら⁸⁾は、ブナ材を用いて梁のたわみ試験を行い、湿度の変化を繰り返すことによって、繰り返し後のたわみが、初期たわみの約25倍にも達することを示している。竹村⁹⁾は、乾燥過程で木材が特異な変形挙動を示す理由を次のように説明している。木材中の水分子は吸脱着を繰り返すが、乾燥過程では吸着よりも脱着の方が優位である。この時、水分子の脱着によって生じる脱着点は、直ちに再結合するとは限らず、再結合するまでに若干の時間を必要とする。このような状態で木材が力を受けると、材中の脱着点は、あたかも空孔のような役割をはたし、隣接分子の空孔への転移を容易にする。このような水分非平衡下における木材の特異な変形挙動を考慮して、木材に大変形を与えることができる。

1.3 マイクロ波加熱による軟化

従来から、木材の圧縮または曲げ加工に際し、加熱蒸気や熱水による軟化前処理が一般に行われる。近年、マイクロ波加熱が、木材の軟化に有効であることが明らかにされている¹⁰⁾。

木材のような誘電体を高周波およびマイクロ波電界中におくと、双極子の回転が起こり、これらの内部摩擦により熱が発生する。この時、単位体積に発生する熱量 Q は、式1-1によって表される¹⁷⁾。

$$Q = \frac{1}{2.1} f E^2 \varepsilon'' \times 10^{-8} \quad (\text{cal}) \quad (1-1)$$

ここで

f : 周波数 (Hz)

E : 電界強度 (V/m)

ε'' : 誘電損失

すなわち、発生する熱量は、周波数、誘電損失および電界強度の2乗に比例する。なお、現在、加熱用として一般に用いられているマイクロ波の周波数は2.45GHzである¹¹⁾。

飽水状態の木材にマイクロ波を照射すると、マイクロ波は木材中の水に選択的に吸収され、その強度を弱めながら材内部へと浸透する。従来の煮沸および蒸煮による木材の軟化と異なり、マイクロ波加熱によるそれは、以下のような特徴を示す。

(1) エネルギー効率がよく、材全体を短時間に、均一に加熱することが可能で、変形時の応力集中を防ぐことができる。また、加熱中の温度制御が可能となり、適当な温度が得られ、加工工程の機械化が容易となる。また、特定部位を選択的に加熱することも可能となる。

(2) 急激な温度上昇により、材内部の圧力が上昇し、湿潤状態で100℃以上の高温を得ることが可能となる。また、木材中の水分移動が激しくなり、水分および温度非平衡下における木材のレオロジー挙動を活かすことが可能となる。

マイクロ波照射時の木材の内部温度の変化については第5章で詳しく述べるが、針葉樹材の場合、約120℃～140℃まで温度が上昇する。森らは、マイクロ波照射時の木材表面温度を赤外線温度計を用いて、また、材内部温度を光ファイバーセンサー温度計を用いて測定し、同様の結果を得ている¹²⁾。マイクロ波照射時の木材の変形挙動は、和田ら¹³⁾、飯田ら¹⁰⁾によって調べられている。飯田らは、飽水状態の木材にマイクロ波を照射した場合のクリープたわみの増加の割合が、

加熱初期と後期において大きくなる現象を、前者が加熱による木材の軟化によって、後者が繊維飽和点以下における水分移動によってそれぞれ生じると報告している。600Wのマイクロ波を照射した場合、全クリープたわみは瞬間弾性たわみの約30倍にも達する。この外、則元ら¹⁴⁻²⁰⁾は、マイクロ波加熱を応用して木材の曲げ木加工を試み、良好な結果を得ている。

2. 木材の横圧縮変形

図1-2は、気乾比重0.30、平均年輪幅1.8mmのスギ(*Cryptomeria japonica* D. Don)の辺材を放射方向に圧縮した場合の荷重と変形量の関係を示す。試験片寸法は、20mm(繊維方向)×20mm(放射方向)×30mm(接線方向)で、圧縮速度は毎分1mmであった。図中、Aは95℃飽水状態、Bは20℃飽水状態、Cは20℃気乾状態の結果を示す。気乾および飽水状態での含水率は、それぞれ11.5%、223%であった。

荷重-変形量曲線の外形は、3条件とも同様で、荷重の増加とともに変形量が増加する。最初の微小な変形は弾性変形であり、荷重の増加に従い変形量は直線的に増加する。降伏点を越えると、荷重の増加は緩やかとなる。ヤング率および降伏荷重は、20℃気乾状態>20℃飽水状態>95℃飽水状態の順となり、水分と熱の作用によって木材成分が軟化していることが分かる。荷重の増加に対し変形量が増加しない領域での細胞の形態変化は、主として細胞壁の曲げ変形によって起こり、細胞壁は褶曲し、細胞内腔は縮小する。気乾状態の荷重-変形量曲線では、随所に荷重の低下が認められるが、これは、微視的な破壊によるものと考えられる。それに対し、飽水状態で変形した時の荷重-変形量曲線は、極めて滑らかである。さらに変形を与えると、細胞壁同士の接触が始まり、荷重は急激に上昇する。やがて細胞内腔は消失し、圧密化の領域に至る。これ以上に変形を与えると、試験片は圧縮方向に対し直角方向に著しく広がり、顕著な破壊が生じる。そのため実際に圧縮木材を調製する際、変形量をこれ以下にする必要がある。

木材のように発泡体セル構造を有する材料を横圧縮変形する時、細胞内腔が完全に消失する時の圧縮セット量 C_0 は、

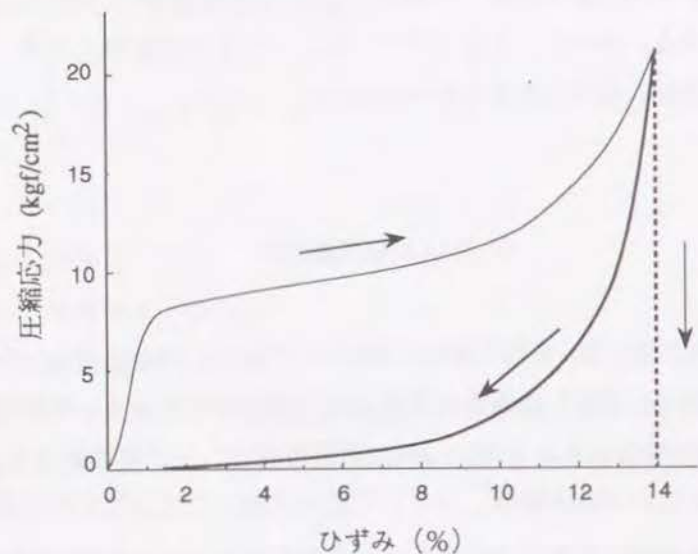


図1-3 飽水状態の木材を放射方向に圧縮変形する時の応力とひずみの関係
注) 細い実線は変形時、太い実線は変形後直ちに除荷した時、
点線は変形した状態で乾燥した時を示す

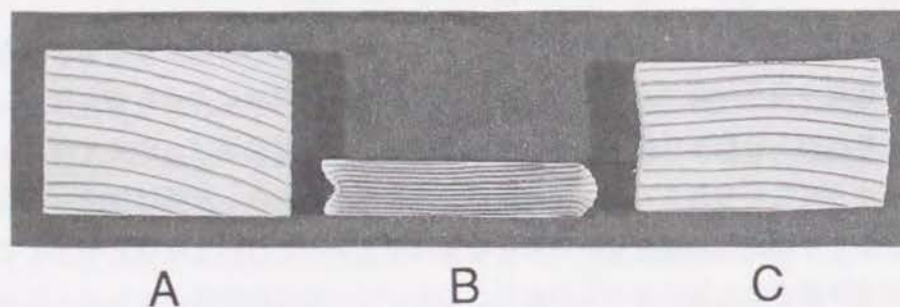


図1-4 スギ無処理材(A)、圧縮セット材(B)、回復処理材(C)の横断面

$$C_D = \left(1 - k \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)\right) \times 100 \quad (\%) \quad (1-2)$$

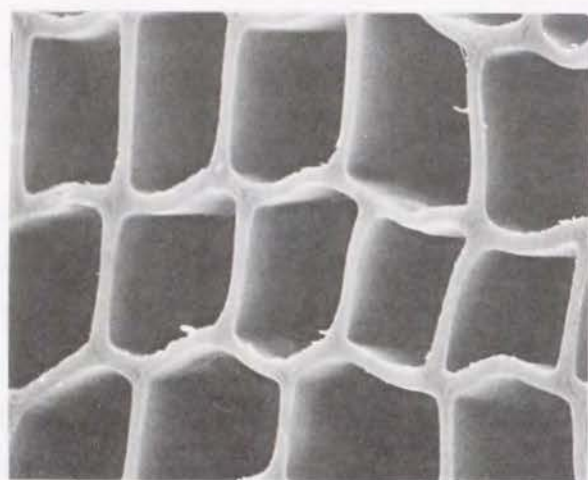
で近似され、材料の比重の増加に従い単調に減少することが知られている²¹⁾。ここに、 ρ は材料の比重、 ρ_s は細胞壁の比重(木材では約1.5)を示す。 k は圧縮方向に対し直角方向への材料の広がり具合を表す係数で、スギ材を放射方向に圧縮変形する場合には、約1.2となる²²⁾。比重が0.30のスギ材について計算すると、 C_D は76%となり、実験結果とほぼ一致する。

図1-3において、20℃、飽水状態のスギ材に横圧縮変形を毎分10mmの変形速度で与えた場合の応力-ひずみ曲線を細い実線で示す。その後、毎分10mmの変形速度で変形を取り除いた場合のそれを太い実線で、また、変形を拘束して乾燥を行った場合のそれを点線で示す。14%以上のひずみを与えた場合でも、変形後、直ちに除荷すると、与えたひずみのほとんどが回復する。この点で、金属材料などで一般に言われている塑性変形とは異なる。ところが、変形を拘束した状態で乾燥すると、変形を保つに要する応力は緩やかに減少し、ついに消失する。この時、与えた変形は一時的に固定されるが、この現象をドラインゲットと呼ぶ。

3. セット材の物性

図1-4に、スギ無処理材(A)および圧縮セット材(B)の木口面の様子を示す。圧縮セット材は、飽水状態でマイクロ波を照射した後、80℃の熱板中で直ちに放射方向に圧縮し、24時間放置して得た。スギ材の場合、圧縮変形は、“く”の字形に発生し、巨視的な破壊は認められず、年輪幅が減少していることから、木材は著しく圧密化されている。また、木材は発泡体であるため、圧縮方向に対する直角方向への変形は、金属材料などに比べて小さい。このことについては、第5章で詳しく述べる。

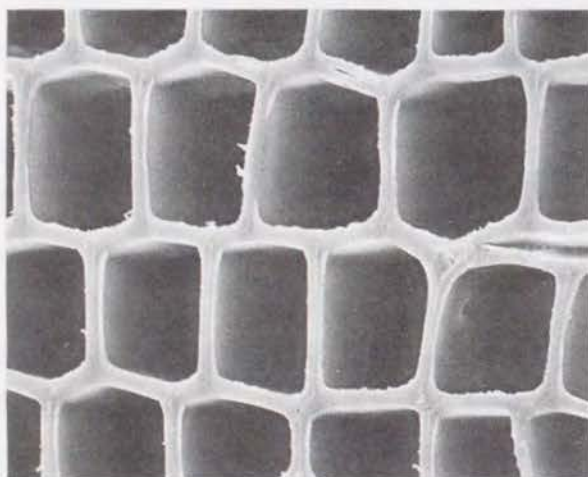
図1-4に示す各処理材についての横断面の走査型電子顕微鏡写真を図1-5に示す。鋭利な刃物で表面を切り出し、金コーティングを施して、走査型電子顕微鏡(HITACHI, S-500)を用いて、細胞壁の形態変化を観察した。水分と熱の作用によ



C



B



A

図1-5 スギ無処理材(A)、圧縮セット材(B)、回復処理材(C)の横断面の走査型電子顕微鏡写真

って、細胞壁は十分に軟化し、滑らかに屈曲変形している。巨視的な破壊は認められない。圧縮セット材では、細胞の内腔が消失し、圧密化している。

図1-6に、圧縮セット材の比重、曲げヤング率、曲げ強さと圧縮セット量の関係を示す。ここに、圧縮セット量とは、処理前(1_o)と圧縮セット材(1_c)の放射方向の全乾寸法から、次式によって計算した。

$$\text{圧縮セット量} = \frac{1_o - 1_c}{1_o} \times 100 \quad (\%) \quad (1-3)$$

曲げヤング率および曲げ強度は、圧縮セット材を20℃、65%RHの雰囲気下で調湿し、2点支持中央集中荷重方式による曲げ試験によって求めた。試験片寸法は、160mm(繊維方向)×10mm(放射方向)×2.5mm(接線方向)で、スパン長は100mm、クロスヘッド速度は10mm/minであった。試験片数は各条件について5個であった。

圧縮セット材の比重は、セット量の増加に従い急激に増加し、セット量が60%で約0.9となる。曲げヤング率および曲げ強度もセット量の増加とともに増加するが、これらは比重の増加による。

図1-7に、耐摩耗度およびブリネル硬さと圧縮セット量の関係を示す。仕上がり寸法が、16mm(放射方向)×100mm(接線方向)×100mm(繊維方向)になるようにセット材を調製し、それらを20℃、65%RHで調湿した後、摩耗試験とブリネル硬さ試験を行った。摩耗試験は、JIS A 1453およびJIS K 6902に準じ、テーバ式摩耗試験機(東洋精機製作所 No.410)を用いて、試験片の木表側表面を研磨して行った。研磨紙(テーバー社製、S-42)は、あらかじめ20℃、相対湿度65%で調湿して用いた。試験荷重は、5.19±0.19N、回転盤の回転速度は、60±2rpmであった。研磨総回転数は500回転で、100回転ごとに試験片研磨面および研磨紙に付着した摩耗粉をコンプレッサーを用いて除去した。輪状に研磨した摩耗面を20等分に分割し、それぞれの摩耗部中央と近隣する非摩耗面の試験片厚さを測定し、その差から摩耗深さ(d)を求めた。素材における試験結果(d_o)との比較から、式1-4によって耐摩耗度を定義した。試験片数は各条件について5個であった。

$$\text{耐摩耗度} = \frac{d_o - d}{d_o} \times 100 \quad (\%) \quad (1-4)$$

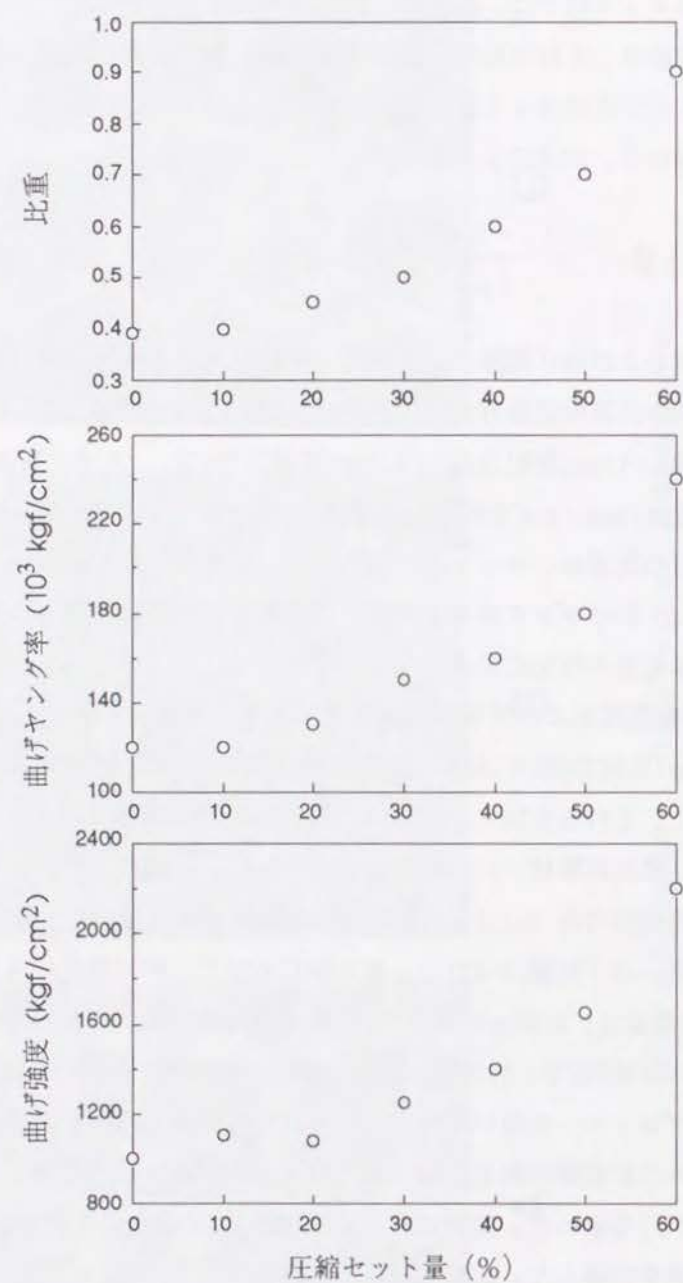


図1-6 比重、曲げヤング率、曲げ強度と圧縮セット量の関係

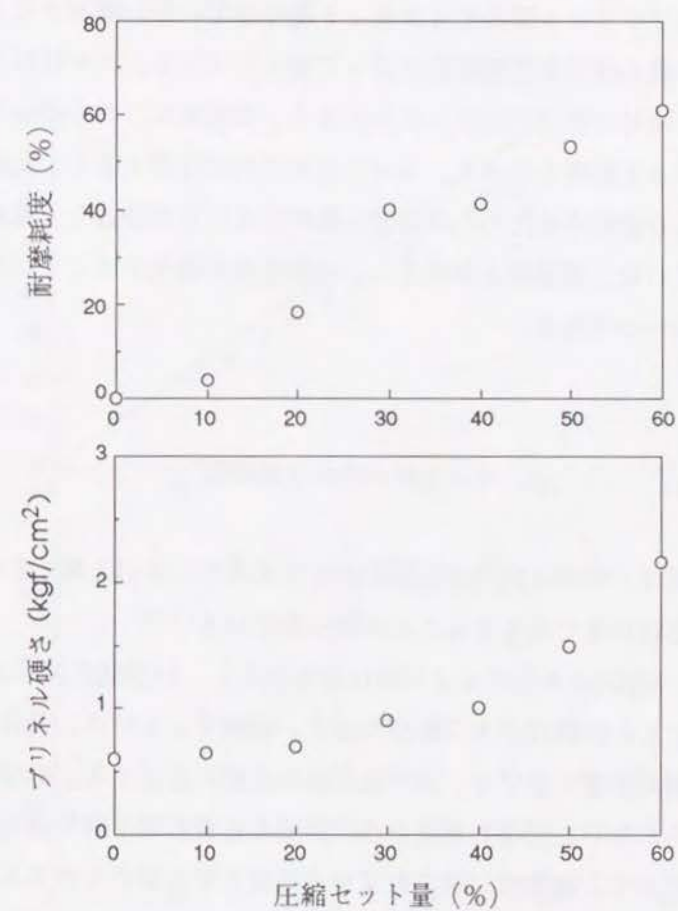


図1-7 耐摩耗度およびブリネル硬さと圧縮セット量の関係

摩耗試験を行った試験片の研磨していない表面について、JIS Z 2117に準じて表面硬さ試験を行った。硬さ試験機（東京衡機製造所製 H-8025）を用い、直径10mmの鋼球を毎分0.5mmの速度で、0.32mmの深さまで圧入し、ブリネル硬さを測定した。各条件について、20ヶ所以上を測定し、その平均値を求めた。

耐摩耗度およびブリネル硬さともにセット量の増加に従い増加する。また、摩耗試験測定値の散らばりが圧縮変形によって減少している。スギ材などの針葉樹材では、早材と晩材で物理的性質に差が大きく、摩耗量はこれらのいずれが表面に現れるかによって影響を受ける。木材を放射方向に圧縮すると、比較的細胞壁の薄い早材部より変形するため、早材部と晩材部の比重が接近し、摩耗量の差が小さくなる。これは、表面硬さが向上し、耐摩耗度が増加することに加えて、圧縮木材の特徴の一つである。

4. セット材の水分・熱回復

圧縮セット材は、乾燥状態では比較的安定であるが、水分と熱の影響を受けてほぼ変形前の形状にまで回復することが知られている²³⁻²⁷⁾。

図1-4(C)は、同図(B)の圧縮セット材に水を注入し、30分間煮沸および2分間マイクロ波を照射した試験片の木口断面を示す。圧縮セット材は、水分と熱およびマイクロ波照射の影響を受けて、ほぼ変形前の状態に回復する。処理後に巨視的な破壊は認められない。回復処理後の木口断面を走査形電子顕微鏡で観察した結果を図1-5(C)に示す。細胞壁には、わずかの残留変形が認められるものの、水分と熱の作用で変形の大部分が回復し、細胞形態はほぼ元の状態に回復している。ここでも細胞壁の切断や剥離は認められない。

スギ圧縮セット材を水分、熱およびマイクロ波照射によって回復させた場合の回復セット量を図1-8(A)に示す。供試材料および試験片寸法は、第2項の横圧縮試験と同様である。全乾状態で寸法を測定した試験片に水を減圧注入した後、マイクロ波を照射して加熱した。その後、直ちに圧縮成型機を用いて放射方向に圧縮し、そのまま熱板中に24時間放置した。熱板温度は80℃で、圧縮セット量は、

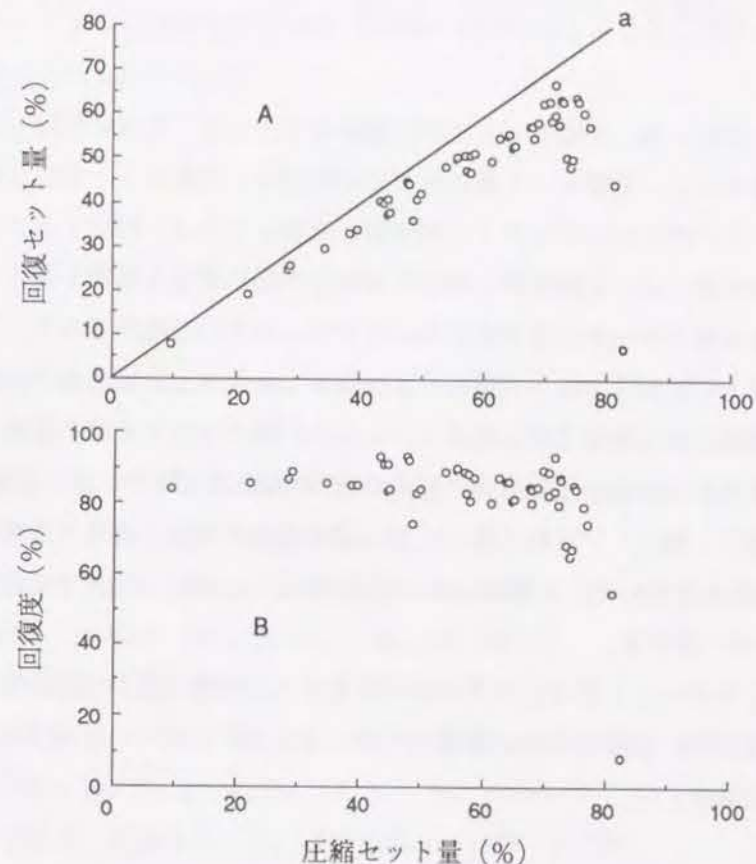


図1-8 回復セット量および回復度と圧縮セット量の関係

ディスタンスバーを用いて0~80%に調整した。回復処理は、圧縮セット試験片に水を注入した後、1時間煮沸し、最後に2分間マイクロ波を照射して行った。回復度は、処理前(1_o)、圧縮セット材(1_c)、回復処理材(1_r)の全乾寸法から、式1-5によって計算した。

$$\text{回復度} = \frac{1_r - 1_c}{1_o - 1_c} \times 100 \quad (\%) \quad (1-5)$$

図1-8(A)の直線aは、圧縮セット材が圧縮前の寸法にまで完全に回復した時の回復セット量を示す。圧縮セット量80%までの範囲で、回復セット量は圧縮セット量の増加に従い直線的に増加する。測定値と直線との差が、残留するひずみである。ひずみの残留は、圧縮過程において細胞壁内部に微細な破壊が発生し、蓄積された弾性エネルギーが一部解放されたことによるものと推定される。圧縮セット量80%以上の試験片では、回復セット量が著しく低下し、顕著な破壊が認められる。破壊は、主に放射方向に発生している。内腔が消失する時の圧縮セット量を越えて変形したため、圧縮方向に直角の方向(本実験の場合、主に接線方向)のひずみが著しく増大し、これに伴って引っ張り破壊が発生したものと考えられる。破壊が始まる時のセット量は、式1-1で計算した、内腔が消失する圧縮セット量C_oにほぼ一致する。

図1-8(B)に圧縮セット量と回復度との関係を示す。両者の間に相関が認められず、回復度はほぼ一定値を示す。破壊が発生していない試験片の回復度の平均値は、約85%である。

5. 結言

水分と熱で軟化した木材を放射方向に圧縮して圧縮セット材を調製し、その物性、および水分と熱による変形の回復を調べた。

圧縮セット材の比重は、セット量の増加に従い急激に増加し、セット量が60%で約0.9となった。曲げヤング率および曲げ強度は、セット量の増加とともに増

加した。耐摩耗度およびブリネル硬さともにセット量の増加に従い増加した。また、耐摩耗度の散らばりは、セット量の増加とともに減少した。

圧縮セット量80%以上の試験片では、回復量が著しく低下し、顕著な破壊が認められた。破壊は、主に放射方向に発生した。破壊が始まるセット量は、細胞内腔が消失する時のそれにほぼ一致した。巨視的な破壊が認められない試験片では、セット量と回復度の間に相関は認められず、回復度の平均値は約85%であった。セット材および回復材を走査型電子顕微鏡で観察したところ、細胞壁の切断や剥離は認められなかった。

6. 文献

- 1) 佐道 健: 木材工学辞典, 工業出版 (1982) p. 85.
- 2) Goring, D. A. I.: Pulp Paper Mag. Can., 64, T-517 (1963).
- 3) 則元 京; 林 昭三: 昭和61年度科学研究費補助金研究成果報告書(研究代表者: 野淵 正; 佐伯 浩), p. 55-63, (1987).
- 4) Hillis, W. E.; Rosza, A. N.: Holzforschung, 32, 68 (1978).
- 5) Sadoh, T: Wood Sci. Technol., 15, 57 (1981).
- 6) 飯田生穂: 木材工業, 36, 355 (1981).
- 7) Armstrong, L. D.; Christensen, G. N.: Nature, 191, 869 (1961).
- 8) Hearmon, R. F. S.; Paton, J. M.: For. Prod. J., 14, 357 (1964).
- 9) 竹村富男: 新編木材工学, 養賢堂発行, 1985, p. 300.
- 10) 飯田生穂; 則元 京: 日本レオロジー学会誌, 9, 162 (1981).
- 11) 森 光正: 京都大学学位論文 (1987).
- 12) 森 光正: 木材学会誌, 32, 782 (1986).
- 13) 和田 博; 的場三輪子; 則元 京: 木材工業, 37, 15-20 (1982).
- 14) 則元 京: 木材研究・資料, No. 14, 13 (1979).
- 15) 則元 京; 和田 博: 木材研究・資料, No. 18, 93 (1983).
- 16) 則元 京; ほか3名: 日本レオロジー学会誌, 8, 166 (1982).

- 17) 則元 京: 木材工業, 39, 319 (1984).
- 18) 則元 京; ほか3名: 日本レオロジー学会誌, 9, 169 (1981).
- 19) 今田晃一, 青木 務, 則元 京: 日本産業技術教育学会誌, 29, 3 (1987).
- 20) Norimoto M.; Gril J.: Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 24, 203-212 (1989).
- 21) Gibson J. L., Ashby F. M: Cellular Solids, Pergamon Press, 1988, p. 143.
- 22) 井野辺陽: 京都大学農学研究科修士論文, 1992, p. 61.
- 23) 則元 京: 高分子加工, 32, 136 (1983).
- 24) 飯田生穂; 則元 京; 今村祐嗣: 木材学会誌, 30, 354 (1984).
- 25) 有馬孝礼: 木材工業, 33, 13-17 (1978).
- 26) 飯田生穂; 則元 京: 木材学会誌, 33, 929-933 (1987).
- 27) 井上雅文; ほか: 木材研究・資料, No. 28, 59-71 (1992).

第2章 横圧縮変形の回復とその永久固定^{1, 2)}

1. 緒言

軟質木材の強度的性質や表面物性を改善するには、木材を横方向に圧縮大変形させることが有効である。変形は、乾燥によって一時的に固定されるが、水分と熱の作用では元の形状に回復する。そのため、圧縮木材を利用するには、変形の永久固定が重要な課題となる。

第1章では、水分と熱の作用による木材の軟化、乾燥による変形の一時的な固定、変形の水分と熱による回復について述べた。本章では、圧縮変形の永久固定の方法について検討する。

2. 実験

2.1 供試材料

木材試験片には、スギ(*Cryptomeria japonica* D. Don)辺材を用いた。気乾比重および平均年輪幅は、それぞれ0.36、1.70mmであった。

5mm(繊維方向)×30mm(放射方向)×30mm(接線方向)の寸法の試験片を寸法安定性測定に用いた。各試験条件について5個の試験片を用いた。変形の回復量測定用の試験片寸法は、30mm(繊維方向)×20mm(放射方向)×30mm(接線方向)で、各試験条件について2個の試験片を用いた。

2.2 セットの回復に及ぼす温度の影響

熱水抽出した試験片の全乾状態の寸法を測定した後、それに水を減圧注入した。飽水状態の試験片を20、40、60、80、100℃の水中で放射方向に、変形速度10mm/minで圧縮し、変形を拘束した状態で室温で乾燥し、圧縮セット材を調製した。セット量は約54%であった。

圧縮セット試験片の中央部から、繊維方向に厚さ5mmの木口試験片をそれぞれ

2個ずつ採取し、回復試験に供した。回復処理は、圧縮セット材に0℃の水を注入した後、10分毎に温度を上昇させて行った。回復度は、第1章で示した式1-6に従って計算した。本実験では、回復後の試験片寸法が飽水状態の寸法となるため、回復度が100%を超える場合がある。

2.3 アセチル化処理

無水酢酸(試薬一級)を用い、触媒を用いずアセチル化処理を行った。温度は120℃、処理時間は5、10、30、120、240、480分間であった。処理後の試験片を流水で十分に洗浄し、以後の試験に供した。

処理前後の全乾状態における重量変化から重量増加率(WPG)、体積変化からバルキング効果(BE)を式2-1、式2-2によって計算した。抗膨潤能(ASE)は、処理前後の体積膨潤率から、式2-3によって計算した。

$$WPG = \left(\frac{W_N - W_T}{W_N} \right) \times 100 \quad (\%) \quad (2-1)$$

$$BE = \left(\frac{R_0 - R_N}{R_N} + \frac{T_0 - T}{T} \right) \times 100 \quad (\%) \quad (2-2)$$

$$ASE = \frac{\beta_{vN} - \beta_v}{\beta_{vN}} \times 100 \quad (\%) \quad (2-3)$$

$$\beta_v = \left(\frac{R_w - R_0}{R_0} + \frac{T_w - T_0}{T_0} \right) \times 100 \quad (\%) \quad (2-4)$$

ここに、 W_N は処理前、 W_T は処理後の全乾重量を示す。 R_N 、 T_N は、処理前の放射、接線方向の全乾寸法、 R_0 、 T_0 は、処理後の全乾寸法、 R_w 、 T_w は、処理後の飽水寸法を示す。 β_{vN} は無処理時、 β_v は処理後の吸水による体積膨潤率を示す。体積膨潤率は、式2-4に示すように、放射、接線方向の寸法変化から概算した。 β_{vN} の平均値は8.3であった。

アセチル化処理材の水およびアセトン注入による放射方向の膨潤率を調べた。

この時、処理材の水およびアセトン飽和状態の寸法を R_1 として、換算膨潤率を式2-5によって計算した。

$$\text{換算膨潤率} = \left(\frac{R_1 - R_0}{R_N} \right) \times 100 \quad (\%) \quad (2-5)$$

アセチル化処理材を飽水状態またはアセトン飽和状態とした後、20℃で放射方向に圧縮し、乾燥して圧縮セット材を調製した。圧縮セット材に0℃の水を注入した後、温度を98℃に上昇させる回復処理と、20℃のアセトンを注入する回復処理を行った。

2.4 ホルマル化処理

2.4.1 気相反応

80℃、飽水状態の木材を圧縮、乾燥して圧縮セット材を調製した。セット量は約54%であった。セット材から、繊維方向に4mmの木口試験片を4個ずつ採取し、触媒の機能を促進するためこれを20℃、相対湿度65%で調湿した後、寸法安定性測定用試験片とともに気相ホルマル化処理に供した。

ホルムアルデヒド源としてパラフォルムアルデヒド(試薬一級)およびテトラオキサン(三井東圧化学KK製)を用いた。触媒には、二酸化イオウを市販のボンベから直接用いた。

テトラオキサンによるホルマル化処理は、湊ら⁴⁾の方法によって行った。処理容器に、内容積が約5.5リットルの真空デシケーターを用いた。オープン中で120℃に予備加熱した容器内に、木材試験片およびテトラオキサン4gを設置し、減圧ポンプを用いて排気した後、大型のシリンジを用いて二酸化イオウ400ccを導入し、直ちにオープン中で120℃に加熱した。加熱処理時間は、0.5、1、2、3、4、6、8、16時間であった。

パラフォルムアルデヒドによる処理は、別の容器であらかじめパラホルムアルデヒドを140℃に加熱して解重合し、生成されたホルムアルデヒドを二酸化イオウとともに反応容器に導入して行った。処理温度は140℃、処理時間は、5、10、20、40、60、120分間であった。

寸法安定性試験および圧縮セット材の回復試験は、アセチル化処理材と同様の

法で行った。回復試験は、吸水、煮沸による外、10規定の硫酸を注入して行った。

2.4.2 液相反応

2.4.1と同様の方法で調製した圧縮セット試験片（繊維方向寸法：4mm）を用い、金属製の治具で変形を拘束して、液相ホルマル化処理を行った。処理温度は20℃であった。ホルマリン（ホルムアルデヒド37%水溶液、試薬特級）、塩酸（試薬特級）、酢酸、水を4:4:3:1の割合で混合して反応溶液とした。試験片を溶液中に浸漬し、減圧注入した。時間は、減圧状態の10分間を含めて、30、60、90、120、240分間であった。処理後、試験片を流水で十分洗浄した後、室温で減圧乾燥した。

3. 結果と考察

3.1 永久固定の機構

水分と熱の作用による木材の軟化、乾燥による変形の一時的な固定、および水分と熱による変形の回復の機構は、則元らによって明らかにされている⁵⁻¹⁶⁾。これを図2-1に示すモデルで説明する。図中、aは飽水状態の無処理木材、bはドライイングセットによって変形を一時的に固定した乾燥状態の木材、cは水分と熱によって変形が回復した飽水状態の木材を示す。バネの伸縮はミクロフィブリルおよびマトリックスの弾性変形を示し、点線は木材成分間に形成されている水素結合を示す。

木材の細胞壁では、リグニンとヘミセルロースからなるマトリックスが、鎖状のセルロース分子で構成される無数のミクロフィブリルからなるフレームワークを充填している。乾燥状態では、分子間に形成されている無数の水素結合がマトリックスの凝集力を高めている。高含水率状態になると、水素結合が切断され、膨潤が生じる。この状態でリグニンおよびヘミセルロースのガラス転移点を越えて加熱されると、マトリックスは著しく軟化し、ガラス状態からゴム状態へと変化する。セルロース結晶からなるミクロフィブリルは、軟化することはないが、これを取り囲むマトリックス成分の軟化によって、外力に対し容易に弾性的に変

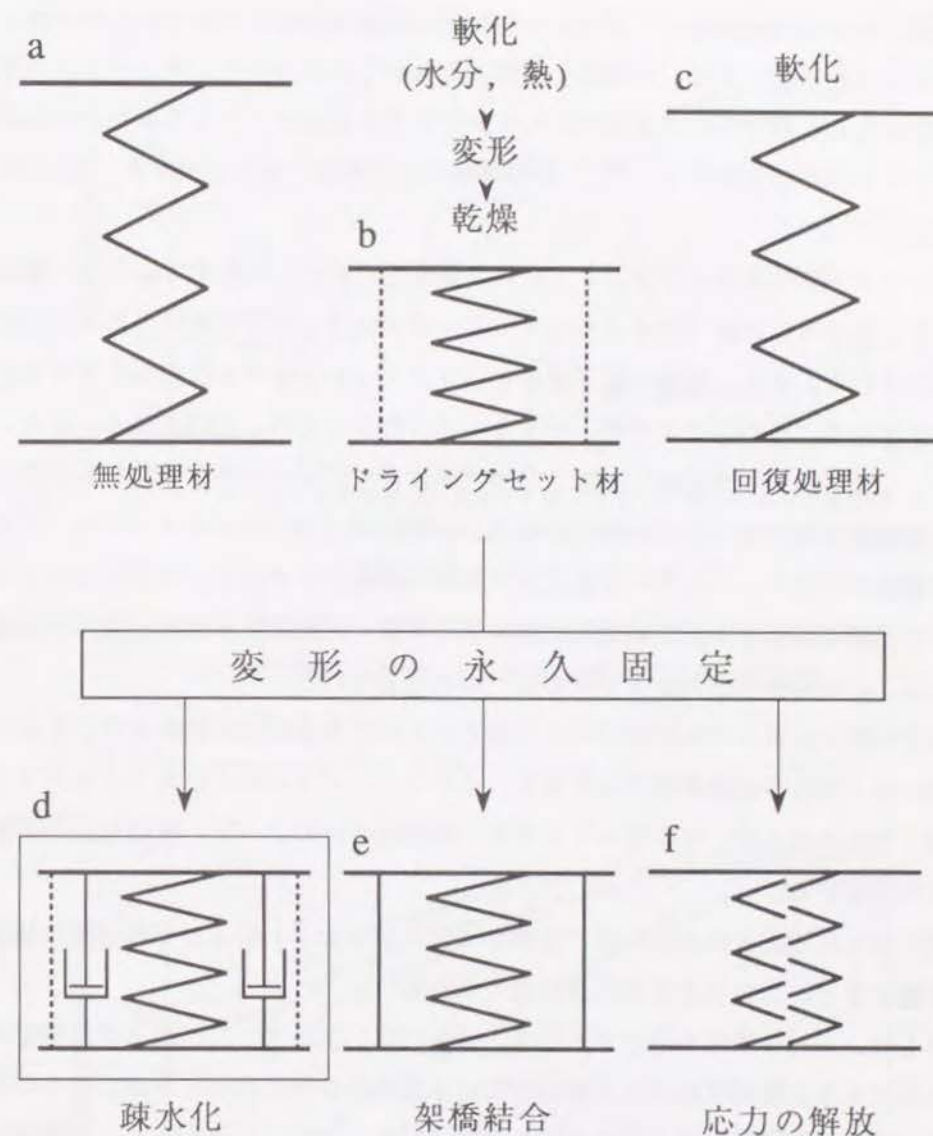


図2-1 圧縮変形のドライイングセットとその回復および変形の永久固定の機構

形することが可能となる。リグニンは三次元の架橋構造をもつので、変形に際して分子の流動は起こらず、弾性的に変形するものと考えられる。マトリックス成分が軟化した状態で外力を除くと、ミクロフィブリルおよびマトリックスに蓄積されていた弾性回復力によって、変形はほぼ元の形状にまで回復する（図1-3参照）。

ミクロフィブリルおよびマトリックスが弾性的に変形した状態で、水分が離脱すると、図中bに点線で示すようにマトリックス成分分子間に無数の水素結合が再形成される。また、温度が低下すると、マトリックスはゴム状態からガラス状態に変化する。これらによって、マトリックス自身の変形は凍結される。また、マトリックスがガラス状態となることで、ミクロフィブリルの弾性変形も拘束され、細胞壁の変形は一時的に固定される。変形に伴って、ミクロフィブリルによって構成されるフレームワークにはエネルギー弾性、リグニン、ヘミセルロースによって構成されるマトリックスにはエントロピー弾性による弾性回復力が蓄積される。この弾性回復力をモデルではバネで示している。

水分の侵入によって木材成分間に形成されていた水素結合が切断され、さらに、加熱によって分子運動が活発になると、ミクロフィブリルおよびマトリックスに蓄積されたエネルギーおよびエントロピー弾性回復力によって、変形は元の状態にまで回復する¹¹⁾。

変形を永久固定する方法には、上述のドラインセットおよびその回復の機構を考慮すると、次の3通りの方法が考えられる³⁾。

第1は、木材の軟化を阻止する方法、すなわち、主に図2-1(d)に示す細胞壁の疎水化である。乾燥状態では木材成分間に水素結合が形成されており、これが切断されない限り、温度を上昇させても変形は回復しない。したがって、細胞壁中へ水分が侵入できない状態を保つことは、変形の永久固定の一つの方法である。点線で示す水素結合が水分によって切断された後は、木材成分の膨潤と加熱による分子の易動性の増大に伴って、ダッシュボットで示されるマトリックス成分が軟化し、その程度に従って変形は回復するものと考えられる。したがって、木材の軟化を阻止すれば、回復を抑制することが可能となる。

第2は、変形した状態で木材成分間に架橋結合を形成する方法で、図2-1(e)のモデルで示される。乾燥状態で変形の回復を拘束していた水素結合が、水分によ

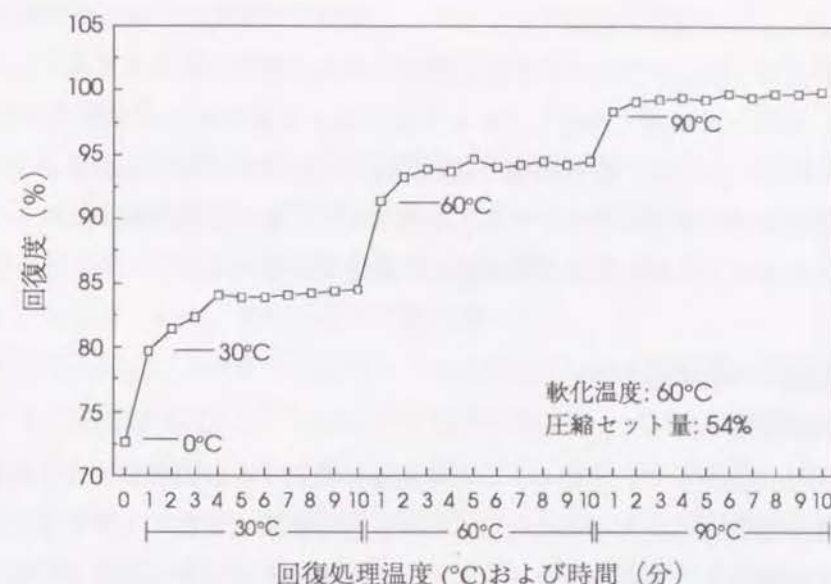


図2-2 圧縮セット材の回復に及ぼす回復処理温度と時間の影響
注) 変形時の条件は60°C、飽水状態、圧縮セット量は54%

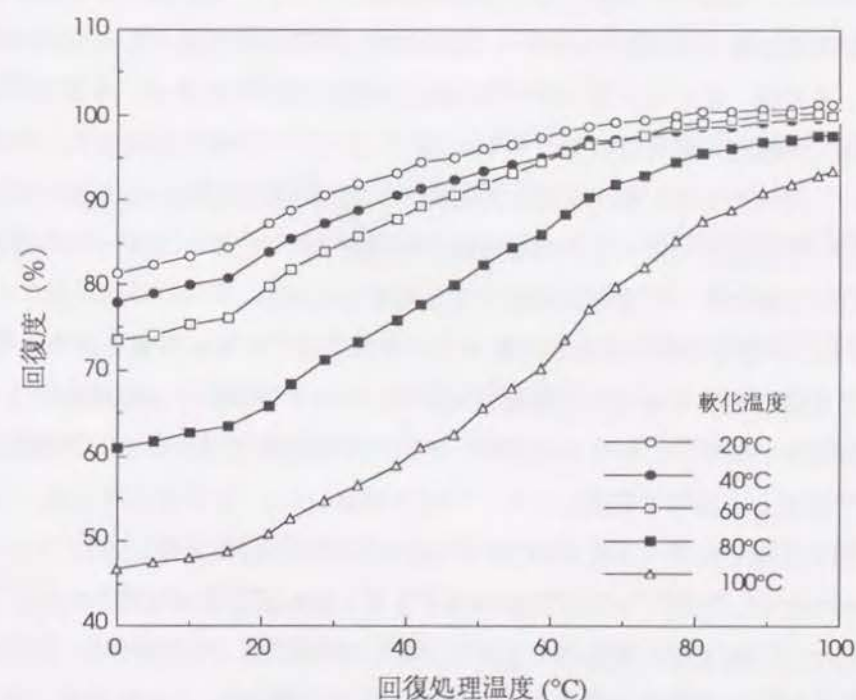


図2-3 圧縮セット材の回復に及ぼす変形時の条件および回復処理温度の影響
注) 圧縮セット量は54%

って切断されるため変形が回復する。しかし、変形した状態で木材成分間に水分の影響を受けない結合が形成されれば、変形は永久に固定されると考えられる。

第3は、変形した状態で内在している弾性回復力を解放させる方法で、図2-1(f)のモデルで示される。変形回復の原動力は、ミクロフィブリルおよびマトリックスに蓄積された弾性回復力である。したがって、変形した状態でこれらの回復力を解放させると、変形は永久に固定されると考えられる。

3.2 変形回復と木材成分の軟化

3.2.1 温度の影響

第1の方法に関連して、圧縮セット材の回復に及ぼす木材成分の軟化の影響を明確にする必要がある。木材の軟化は、木材成分の膨潤と温度の上昇による分子の易動性の増大によって促進される。ここでは、温度が回復度に及ぼす影響について調べた。

飽水状態の木材試験片を60℃で放射方向に圧縮し、20℃で乾燥して調製した圧縮セット材に、0℃の水を吸入した後、10分毎に30℃、60℃、90℃と昇温させた場合の回復度の変化を図2-2に示す。回復度は、0℃の水を注入した段階で73%となり、その後、温度の上昇に伴って急激に増加する。各温度で、昇温してから2~3分間で回復度の変化は少なくなる。30℃、60℃、90℃での回復度は、それぞれ84、94、99%である。飽水状態にあるため、変形を拘束している水素結合は存在しない。処理温度によって回復量がほぼ決定されることから、マトリックス成分の軟化の程度に従って変形が回復すると判断される。

図2-3は、圧縮時の軟化状態が圧縮セット材の回復に及ぼす影響を示す。熱板を用いて圧縮、乾燥する場合、温度分布が生じたり、乾燥時の水分移動によって軟化が促進されるなど、軟化の条件が一定しない場合が予想される。本実験では、各温度で圧縮し、20℃で乾燥したセット材を調製した。20、40、60、80、100℃、飽水状態で圧縮したセット材に0℃の水を注入した時の回復度は、81、78、73、61、46%であり、圧縮した際の温度が高くなるに従い回復度は小さくなる。全ての試験片で、回復度は処理温度の上昇とともに増加する。各試験片で、処理温度が圧縮した時と同じ温度になると、回復度は85-95%を示し、変形はほぼ完全に回復する。この結果から、変形させた際の軟化状態が再現されると、変形はほぼ

回復するものと考えられる。

3.2.2 水分の影響

以上、圧縮変形の回復に及ぼす木材成分の軟化の影響を温度との関係で考察したが、木材成分の軟化は、木材成分の膨潤によっても促進される。そこで、変形の回復に及ぼす木材成分の軟化の影響をさらに詳しく調べるために、アセチル化処理した木材について、変形の回復挙動を調べた。

図2-4の上図は、アセチル化処理による重量増加率と反応時間の関係、下図は、アセチル化処理材の20℃、60%RHにおける平衡含水率、ASEと重量増加率の関係を示す。反応時間0分上の測定値は、加熱せずに、20℃の無水酢酸に浸漬しただけの試験片の結果を示す。30分間までの短時間の処理で重量増加率は急激に増加し、その後、増加の割合は減少する。480分間反応した試験片の重量増加率は約20%である。平衡含水率およびASEは重量増加率の変化と相関が高く、重量増加率の増加に伴って、平衡含水率はほぼ直線的に減少し、ASEはほぼ直線的に増加する。アセチル化処理により、アセチル含量の増加とともに、水分子の吸着点が減少し、これに伴って平衡含水率が低下すると考えられている。後述するように、ASEの増加は、バルキング効果によると考えられる。

図2-5において、Cはアセチル化処理によるバルキング効果を、Aはアセチル化処理材の水分による放射方向の換算膨潤率を示す。バルキング効果と水分による換算膨潤率の総和はアセチル含量によらずほぼ一定で、無処理材を水膨潤させた場合の膨潤率にはほぼ等しい。しかし、アセチル化処理では、かさ高いアセチル基が導入されるため、バルキング効果はアセチル含量の増加に従いほぼ直線的に増加し、これに伴って処理材の水による膨潤量は減少する。したがって、アセチル化処理材では、アセチル含量が増加するに従って、水が可塑剤として働きにくくなるのが考えられる。

アセチル化処理材では、水分に対する親和性は低下するが、アセトンなどの溶媒に対する親和性は高くなる。例えば、セルロースアセテートが、アセトンやクロロフォルムなどの有機溶媒に溶解することは、この現象を説明している。図2-5中、Bはアセチル化処理材のアセトンによる膨潤率を示す。無処理材のアセトンによる膨潤率は2%以下である。水による膨潤の場合と異なり、アセトン

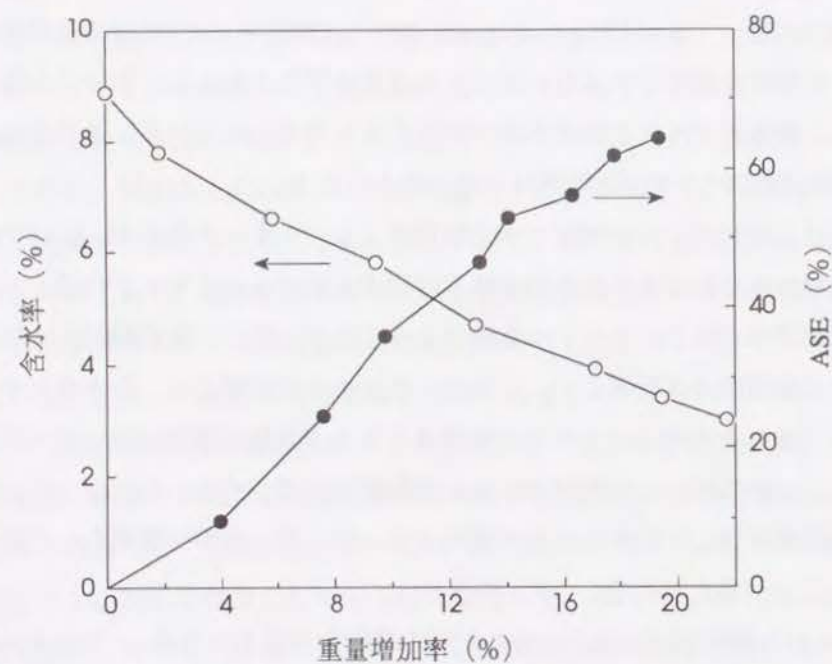
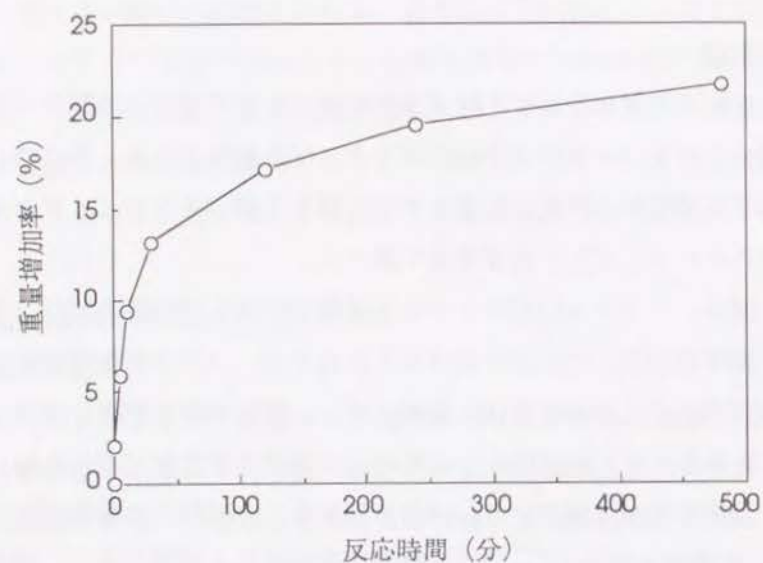


図2-4 アセチル化処理木材の重量増加率と反応時間(上図)および20℃、60%RHにおける平衡含水率、ASEと重量増加率(下図)の関係
注) アセチル化処理は無水酢酸を用いて120℃で反応、触媒無し

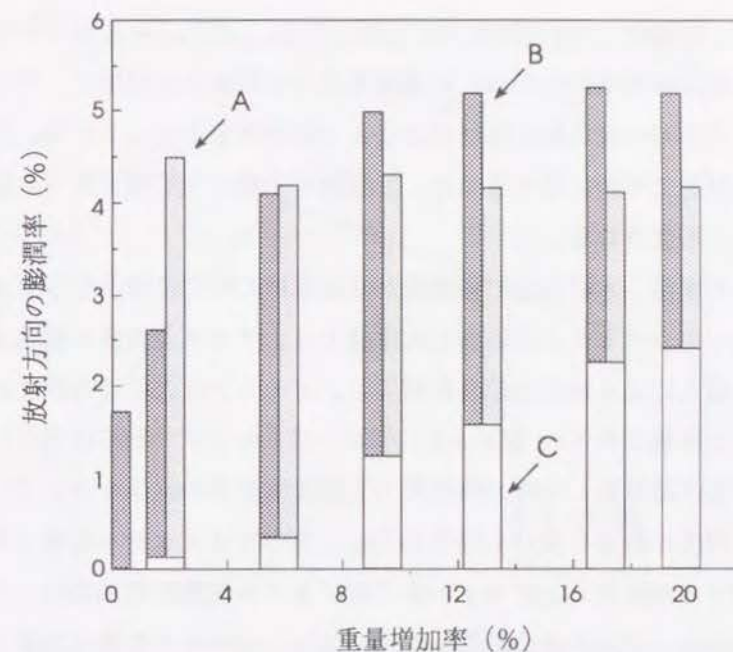


図2-5 アセチル化処理木材の放射方向の膨潤率
注) Aは水、Bはアセトンによる膨潤、Cはパルキング効果

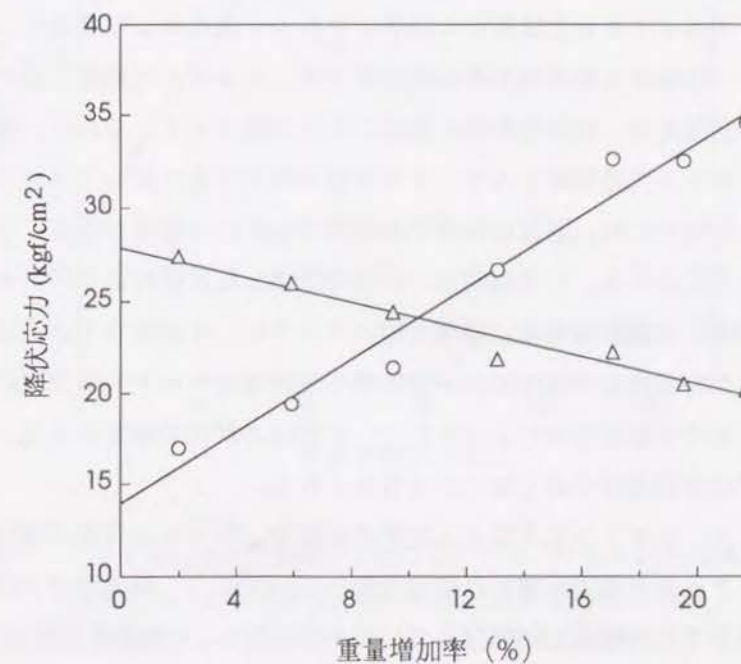


図2-6 アセチル化処理木材を水中(○)およびアセトン中(△)で放射方向に圧縮変形する時の降伏応力と重量増加率の関係

によるそれは、重量増加率が9%程度まで増加する。また、バルキング効果とアセトンによる換算膨潤率の総和は、重量増加率12%程度まで増加し、その後平衡に達するが、この時の値は無処理材の水による膨潤率を上回っている。これが重量増加率12%付近で平衡に達するのは、細胞壁S1層による横方向への膨潤の拘束によるものと推察される。

温度が一定の場合、木材成分の膨潤量がほぼ木材の軟化の程度を示すと考えられる。したがって、アセチル化処理した木材では、アセチル含量が増加するに従って、水分の侵入による軟化の割合が減少し、アセトン注入による軟化の割合は増大するものと推察される。図2-6は、水およびアセトンで飽和状態としたアセチル化処理材を圧縮試験した際の降伏応力と重量増加率の関係を示している。細胞壁の軟化の程度に影響を受ける降伏応力は、水中ではアセチル含量が増加するとともに増加するのに対し、アセトン中ではアセチル含量の増加に従って低下する。この結果から、アセチル化処理した木材では、アセチル含量が大きくなるほど、水分による軟化の程度が減少し、逆に、アセトンによる軟化の程度は大きくなる。

図2-7は、水およびアセトンで飽和状態としたアセチル化処理材を20℃で圧縮してドラインセットさせた試験片を吸水、アセトン注入および煮沸によって回復させた場合の回復度と重量増加率の関係を示す。アセチル化処理圧縮セット材の吸水による回復度は、重量増加率の増加とともに低下する。これは、先に述べたように、アセチル化処理材ではアセチル含量が増加するに従って水が可塑剤として働きにくくなるため、回復に及ぼす木材成分の軟化の程度が小さくなることによるものと考えられる。この傾向は、水中で圧縮した試験片より、アセトン中で圧縮した試験片で顕著である。前項で述べたように、圧縮セットの回復は、変形が与えられた時の軟化の程度によって影響を受ける。アセトン中で変形させたものの方が、水中で変形させたものに比べ、変形時の軟化の程度が大きいため、同一の条件では回復度が小さくなったと考えられる。

これに対して、アセトン注入による変形の回復は、アセチル含量の増加に従って増加する。アセトン中で圧縮した場合（図2-7、下図）、無処理材では、アセトン注入によって20%程度しか回復していないのに対し、重量増加率が9%のアセチル化処理材では、回復度が90%程度となる。重量増加率9%で、変形がほぼ

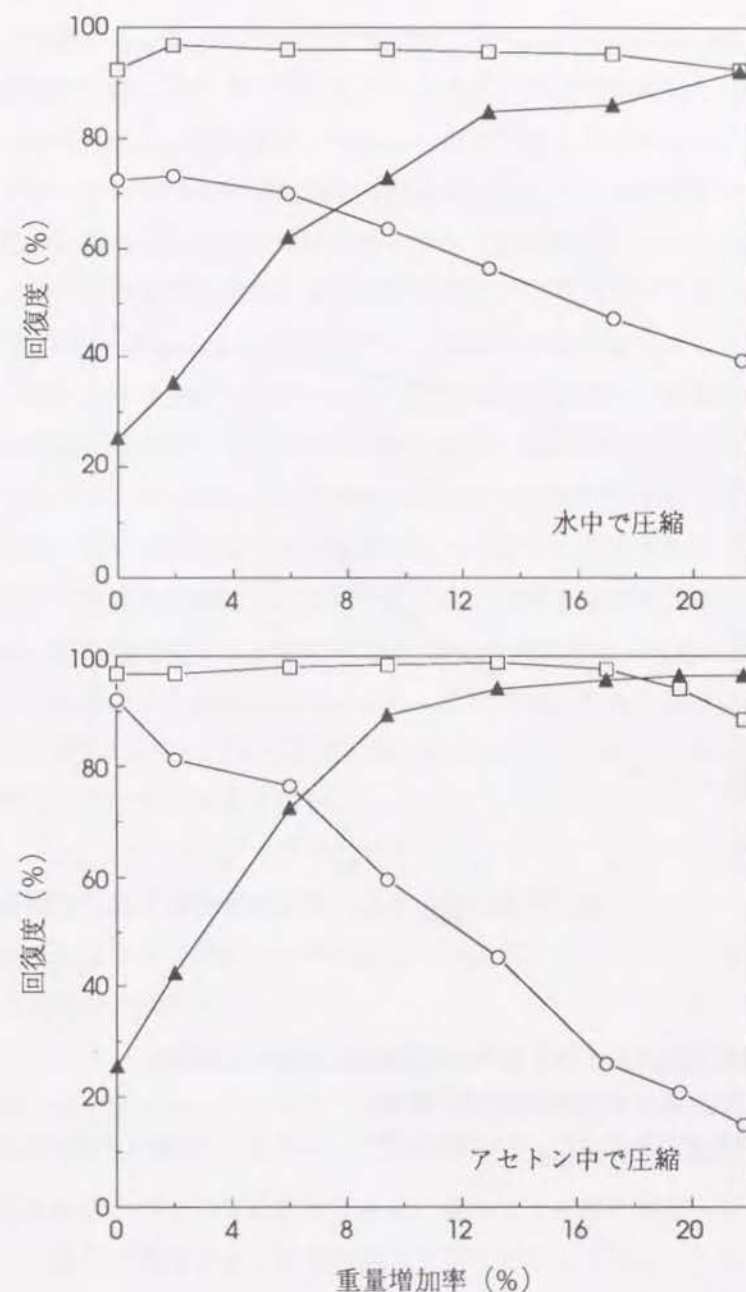


図2-7 アセチル化処理圧縮セット材の吸水(○)、アセトン注入(▲)、煮沸(□)による回復とアセチル含量(重量増加率)の関係
注) 上図は水中、下図はアセトン中で圧縮変形、圧縮セット量は54%

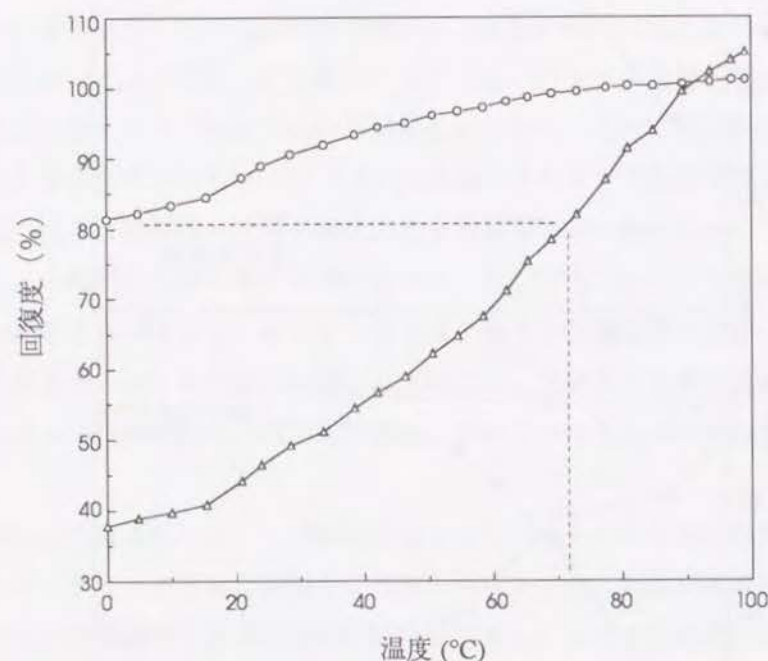


図2-8 無処理(○)およびアセチル化処理(△)圧縮セット材の回復に及ぼす回復処理温度の影響

注) 重量増加率は19%、20°C飽水状態で圧縮変形、圧縮セット量は54%

完全に回復するのは、アセチル化処理材のアセトンによる膨潤が重量増加率9%付近で飽和に達すると述べたことに一致する。水中で圧縮した試験片(上図)のアセトン注入による回復度は、アセトン中で圧縮したものに比べ若干低い値を示すが、アセチル含量の増加に対する回復度の変化は、両者ともほぼ同様である。

以上の結果から、一定の温度であっても、膨潤量による軟化の程度の違いによって変形の回復量が決定されると判断される。

図2-7中、□プロットで示すように、煮沸による回復では、アセチル含量によらず、変形はほぼ完全に回復する。図2-8は、無処理材と重量増加率19%のアセチル化処理材について、飽水状態での回復度と温度との関係を示している。先に述べたように、アセチル化処理材は水分に対する親和性が低下していることから、回復度は、低い温度領域では無処理材に比べ著しく低下する。ところが温度の上昇に伴って回復度は増加し、90°C付近で無処理材とほぼ同程度の回復度を示す。例えば、無処理圧縮セット材の回復度は0°Cの吸水によって約80%であるが、アセチル化処理材で回復度が80%になるのは約70°Cである。この結果から、無処理材の0°Cに於ける変形回復に及ぼす軟化状態は、アセチル化処理材では、70°C付近で得られていると判断される。

3.3 架橋の形成と回復力の解放による変形の永久固定

水酸基間にオキシメチレン架橋結合を形成するホルマル化処理による圧縮変形の永久固定を試みた。

気相ホルマル化処理では、ホルムアルデヒド源として直鎖状のホルムアルデヒド重合体であるパラフォルムアルデヒド¹⁸⁾や、環状のホルムアルデヒドであるトリオキサン¹⁹⁾およびテトラオキサン^{4, 20)}が用いられ、高い寸法安定性の付与効果が報告されている。また、最近、湊らによってホルマル化によるMDFの寸法安定化が検討され、有効な結果が得られている²¹⁾。一方、液相反応では、ホルムアルデヒド源として液体のホルマリンが用いられるが、木材への寸法安定性付与効果はほとんど認められていない²²⁾。

3.3.1 気相ホルマル化処理

テトラオキサンを用いた気相ホルマル化処理による重量増加率、バルキング効果、ASEと反応時間の関係を図2-9に示す。重量増加率およびバルキング効果は、2時間以上の処理で急激に増加する。反応の立ち上がりには時間的な遅れを生じるのは、テトラオキサンが加熱によって気化し、触媒の影響を受けて解重合するのに所定の時間を要するからである。処理時間の増加とともに、重量増加率、バルキング効果の増加はゆるやかとなり、6時間程度の処理ではほぼ平衡に達する。16時間の処理で、重量増加率、バルキング効果は、それぞれ約4.5%、1.7%となり、これらの値はアセチル化処理に比べ極めて低い。また、処理材を洗浄することによって、両者の値は低下する。これは、主に木材中に取り込まれた未反応のホルムアルデヒドが洗浄によって溶脱したことによると考えられる。1時間以下の処理で、重量増加率は負の値を示すが、これは二酸化イオウの影響で分解した木材成分が溶脱したことによるものと考えられる。

2時間以上の反応で寸法安定性が付与される。ASEは、6時間程度で平衡に達し、16時間処理した試験片でのASEは、全乾から飽水状態への膨潤では約70%、全乾から相対湿度65%への膨潤では約50%である。洗浄によるASEの変化は小さい。

図2-10の上図に、テトラオキサンを用いてホルマル化処理した圧縮セット材の吸水および煮沸による回復を示す。30分間、1時間の処理材で変形の回復が認められる。これは、先に述べたように、テトラオキサンの解重合に時間的な遅れが生じたためであると考えられる。急激に反応が進行する2時間以上で、変形は完全に固定されている。また、ホルマル化処理による変形の固定には高い耐久性があり、テトラオキサンを用いて2時間処理した試験片では、煮沸を8時間連続して行った後も変形は完全に固定されている。下図にパラホルムアルデヒドを用いた気相ホルマル化処理での結果を示す。この場合、別の容器でパラホルムアルデヒドを加熱してホルムアルデヒド蒸気を生成し、二酸化イオウとともに反応容器に導入したため、テトラオキサン処理で見られたような反応の立ち上がりには時間的な遅れは生じていない。短時間の反応で回復度は低下し、20分間以上の処理で、変形は完全に固定される。

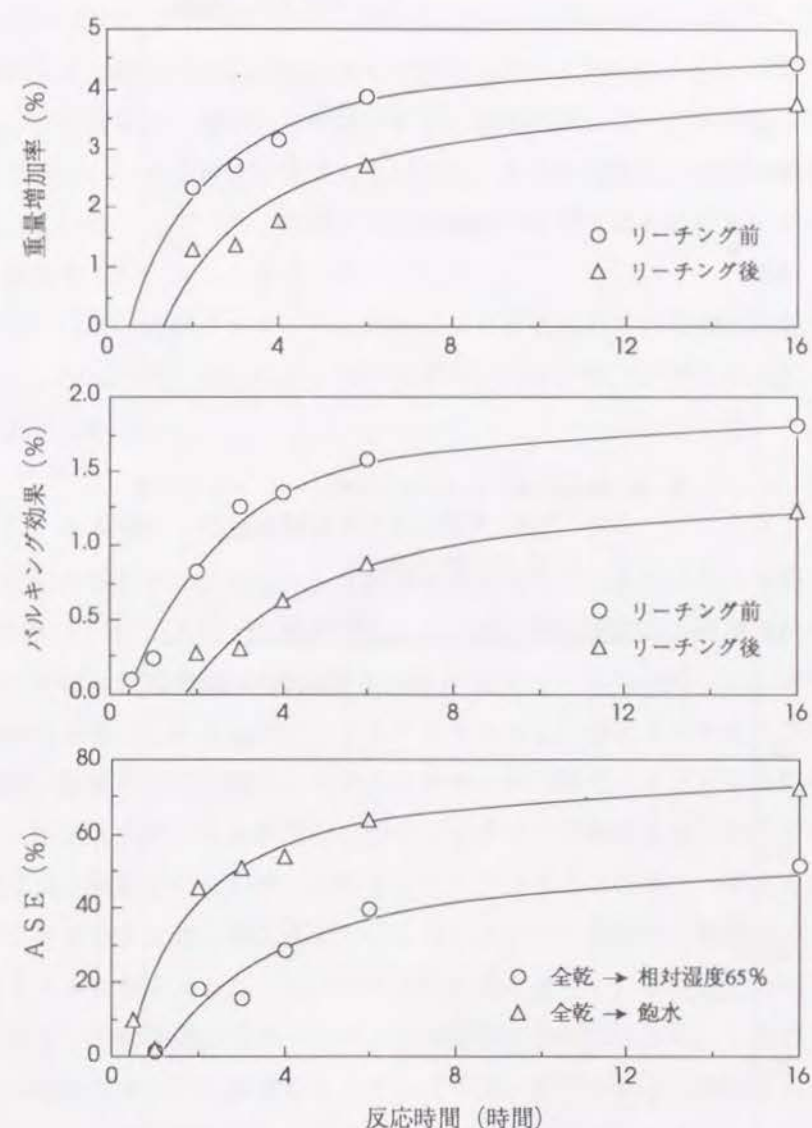


図2-9 テトラオキサンを用いた気相ホルマル化処理による重量増加率、バルキング効果、ASEと反応時間の関係
注) 反応温度は140°C、触媒は二酸化イオウ

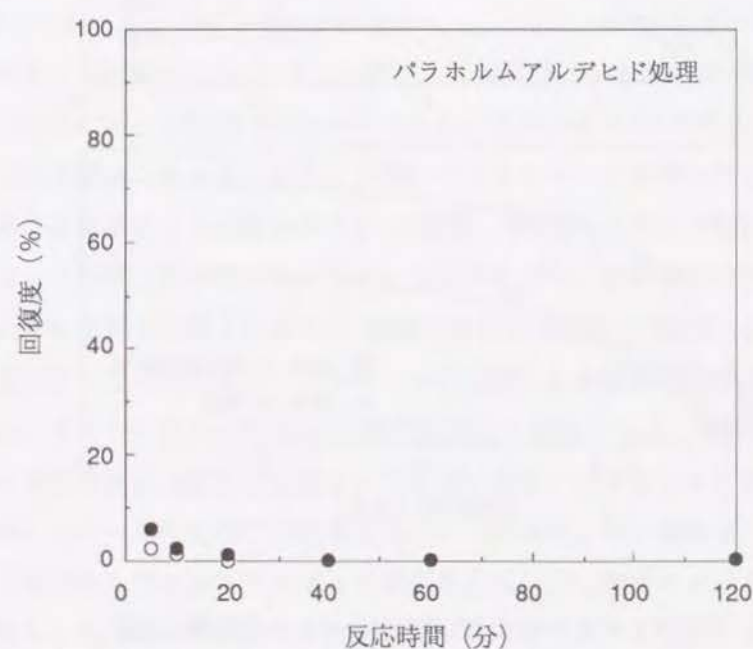
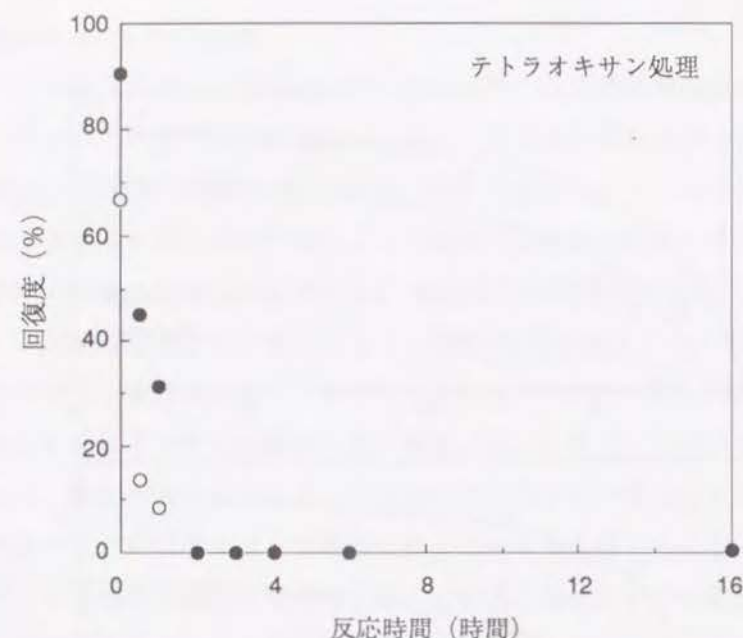


図2-10 吸水(○)、煮沸(●)による圧縮セット材の回復に及ぼす気相ホルマール化処理の影響

注) 上図はテトラオキサン、下図はパラホルムアルデヒドをホルムアルデヒド源としたホルマール化処理

3.3.2 液相ホルマール化処理

図2-11は、液相ホルマール化処理による重量増加率およびASEと反応時間の関係を示す。処理時間の増加とともに重量増加率は増加するが、ASEは負の値となり、寸法安定性は素材よりも低下する。液相処理によって架橋結合の形成が予想されるが、寸法安定性が発現しないのは、木材が膨潤した状態で架橋結合が形成されていること^{23, 24)}、触媒に用いた強酸の影響で木材成分の一部が酸加水分解し溶脱することよると考えられている²²⁾。

図2-12は、液相ホルマール化処理による圧縮変形の回復抑制効果を示す。回復度は、反応時間の増加に従い減少するが、240分間の処理によっても完全な固定は認められない。

3.3.3 ホルマール化処理による変形の永久固定

変形の固定が、ホルマール化処理によるものであるかどうかを明らかにする必要がある。図2-13は、各種処理による圧縮変形の回復抑制効果を示す。全ての処理における反応時間は240分間である。図に示した処理の中で、架橋結合が形成されると考えられる反応は、テトラオキサンと二酸化イオウおよびホルマリンと塩酸、酢酸の反応である。テトラオキサンと二酸化イオウによる処理で変形が完全に固定されているのに対し、テトラオキサン単体および二酸化イオウ単体の反応では、変形の回復が認められる。したがって、この場合、変形の完全な固定は、テトラオキサンと二酸化イオウによるホルマール化処理の影響である。図2-1(e)のモデルに示すように、ホルマール化処理によって、木材成分が相互に変形した状態で、水酸基間にメチレンエーテル架橋結合が形成され、これがマイクロフィブリル相互のすべりを拘束することによって、変形が完全に固定されたものと考えられる。架橋結合によってマイクロフィブリルの回復が拘束されている場合、マトリックスがいくら軟化しても、この拘束が解かれない限り、変形は回復しないことになる。

しかし、液相の反応では、架橋の形成が予想されるホルマリン、塩酸、酢酸の反応でも、変形の完全な固定は認められない。また、塩酸と酢酸だけの反応でも、これとほぼ同程度の効果が得られている。したがって、回復度の低下は、ホルマール化処理だけによるものではない。ここでは、触媒に用いた強酸によって木材

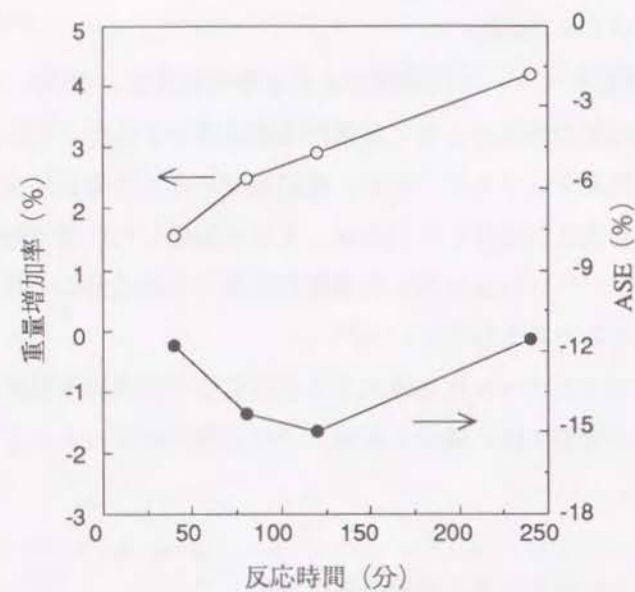


図2-11 液相ホルマール化処理材の重量増加率(WPG)、抗膨潤能(ASE)と処理時間の関係

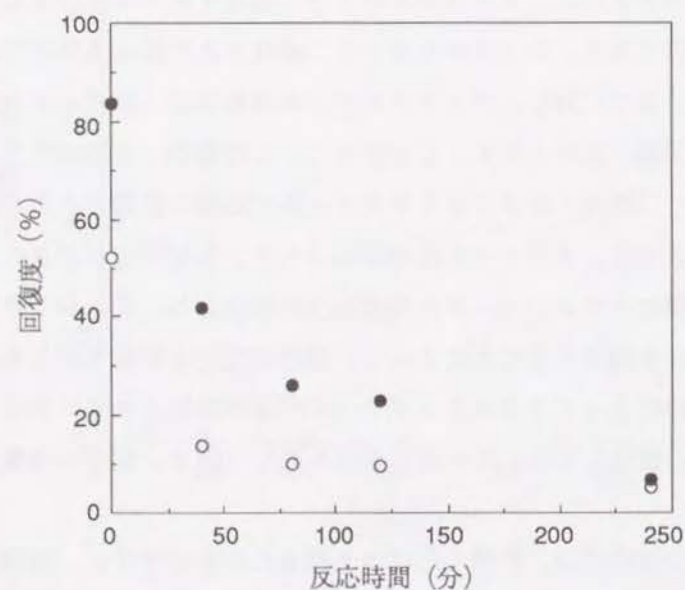


図2-12 液相ホルマール化処理圧縮セット材の吸水(○)および煮沸(●)による回復

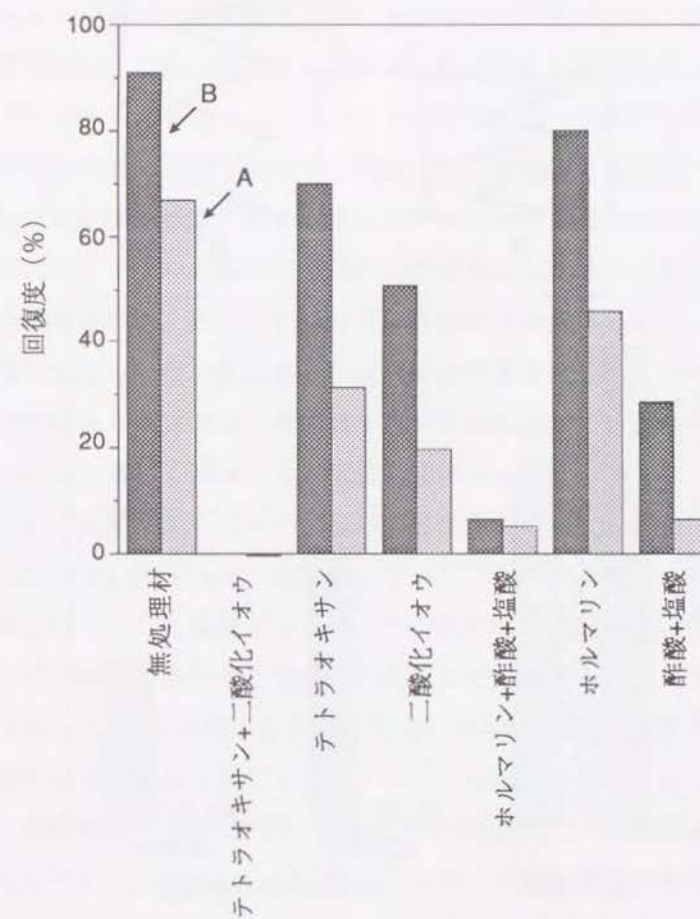


図2-13 各種反応が圧縮セット材の回復に及ぼす影響
注) Aは吸水、Bは煮沸による回復

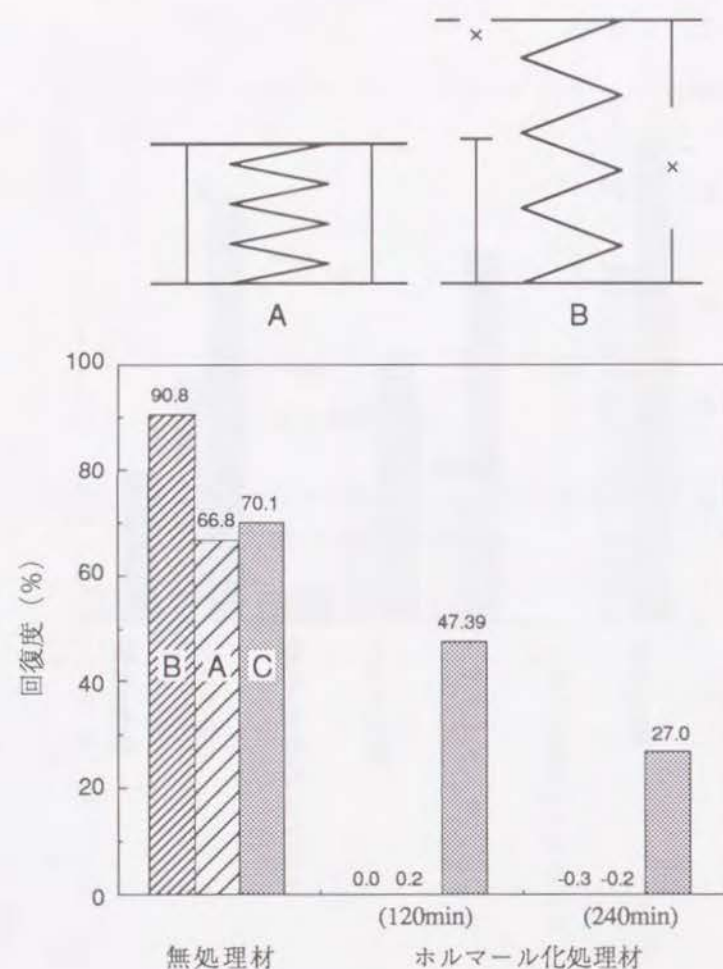


図2-14 気相ホルマール化処理圧縮セット材の吸水(A)、煮沸(B)、硫酸処理(C)による回復

成分が酸加水分解することによる回復力の解放が生じるものと思われる。また、気相反応においても、二酸化イオウだけの処理で回復度が50%程度に低下しており、同様の効果が認められる。

先に、ホルマール化処理による圧縮変形の永久固定は、変形した状態で形成されるメチレンエーテル架橋結合が、変形によって蓄積された弾性回復力を拘束すると説明した。この仮設が正しければ、形成された架橋を切断すれば変形は回復することになる。そこで、ホルマール化処理によって変形を永久固定した圧縮セット材を10規定の硫酸で処理し、結合を切断することを試みた。

図2-14は、テトラオキサンをホルムアルデヒド源として120分間および240分間反応したホルマール化処理材を吸水、煮沸および硫酸処理によって回復させた場合の回復度を示す。図中、無処理セット材の結果も示しているが、硫酸処理による変形の回復は、吸水によるそれとほぼ同程度である。それに対し、ホルマール化処理したセット材では、煮沸後も完全に固定されていた変形が、10規定の硫酸処理によって著しく回復する。硫酸処理によって、図中のモデルに示すように、形成された架橋ばかりでなく、木材成分自体も分解するが、いずれにせよ、この処理によって、弾性回復力を拘束していた“たが”がはずれ、変形が回復したものと考えられる。この現象から、ホルマール化処理では、変形状態で形成された架橋が、弾性回復力を拘束して変形を固定していることは明かである。120分間処理に対して240分間処理のものの回復度が小さいのは、二酸化イオウの影響による木材成分の分解に差が生じたことによるものと考えられる。図2-13に、二酸化イオウだけで240分間処理した圧縮セット試験片で、吸水による回復度が約20%であることを示したが、240分間のホルマール化処理材を硫酸処理した場合、これとほぼ等しい回復度が得られる。したがって、架橋形成によって固定されていた変形は、硫酸処理によってほとんど回復したと判断される。

4. 結言

木材に与えた変形を永久固定する方法として、1) 軟化の阻止、2) 架橋の形成、3) 回復力の解放の3通りを提案した。

1) 圧縮変形の回復には、水素結合の切断が不可欠であり、乾燥状態では温度によらず変形は全く回復しなかった。20、40、60、80、100℃で圧縮したセット材に0℃の水を注入した時の回復度は、81、78、73、61、46%であった。その後、温度の上昇に従って回復度は増加し、回復処理温度が変形時の温度になると変形はほぼ完全に回復した。アセチル化処理した圧縮セット材の吸水による回復は、アセチル含量が増加するに従って減少したが、アセトン注入によるそれは増加した。以上の結果から、水素結合が切断された後の変形の回復は、木材成分の膨潤と加熱による軟化の程度に従うこと、また、変形時の軟化状態が再現されると、変形はほぼ完全に回復することが分かった。したがって、水素結合の切断あるいは木材成分の軟化を阻止することによって、変形の回復は抑制できると判断された。

2) 気相ホルマール化処理した圧縮セット材は、吸水および煮沸によって回復しないが、10規定の硫酸処理によって回復した。ホルマール化処理によって木材成分間に形成される架橋がミクロフィブリルのすべりを拘束し、細胞壁の変形を固定していることが明かとなった。この結果から、変形した状態で、水分に影響を受けない結合が木材成分間に形成されれば、変形は永久に固定されると判断された。

3) 二酸化イオウおよび塩酸、酢酸処理で、圧縮変形の回復は軽減した。これは、強酸と加熱処理によって、木材成分が酸加水分解されたことによるものと推察された。この結果から、変形した状態で、木材成分が分解されることによって、凍結されていた弾性回復力を解放すると、変形の回復は抑制されると判断された。

5. 文献

1) 井上雅文; 則元 京; 師岡淳郎: 第42会日本木材学会大会要旨集, p. 288 (1991).

2) Inoue, M; Norimoto, M.: Proceedings of the International Symposium on Chemical Modification of Wood, Kyoto, p. 45-50 (1991).

3) Inoue, M; Morooka, A; Norimoto, M; Rowell, R. M.; Egawa, G: Chemical Modification of Lignocelullosics, FRI Bulletin, No. 176, p. 181-189 (1992).

4) 湊 和也, 保田理恵, 矢野浩之: 木材学会誌, 36, 860-866 (1990).

5) 則元 京: 木材研究・資料, No. 14, 13 (1979).

6) 則元 京; ほか3名: 日本レオロジー学会誌, 9, 169 (1981).

7) 則元 京; ほか3名: 同上, 8, 166 (1982).

8) 則元 京; 和田 博: 木材研究・資料, No. 18, 93 (1983).

9) 則元 京: 高分子加工, 32, 136 (1983).

10) 則元 京: 木材工業, 39, 319 (1984).

11) Norimoto M.; Gril J.: Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 24, 203-212 (1989).

12) Norimoto M.; Ota, C; Akitsu, H; Yamada, T: Wood Research, No. 79, (1992).

13) 飯田生穂; 則元 京: 日本レオロジー学会誌, 9, 162 (1981).

14) 飯田生穂; 則元 京; 今村祐嗣: 木材学会誌, 30, 354 (1984).

15) 飯田生穂; 則元 京: 同上, 33, 929-933 (1987).

16) 飯田生穂: 京都大学学位論文 (1981).

17) Stamm, A. J.: TAPPI, 42, 39-44 (1959).

18) 矢野浩之, 山田 正, 湊 和也: 木材学会誌, 32, 984-989 (1986).

19) 湊 和也, 矢野浩之: 同上, 36, 362-367 (1990).

20) 湊 和也, 保田理恵, 矢野浩之: 同上, 36, 990-996 (1990).

21) Minato, K; Yasuda, R: Chemical Modification of Lignocelullosics, FRI Bulletin, No. 176, p. 97-106 (1992).

22) Tarkow, H.; Stamm, A. J.: J. Forest Prod. Res. Soc., 3, 33-37 (1953).

23) 則元 京: 木材工業, 44, 513 (1989).

24) 秋津裕志; 則元 京; 師岡淳郎: 木材学会誌, 37, 590-597 (1991).

1. 緒言

前章では、圧縮変形の永久固定の機構について考察した。その具体的な例として、本章では熱処理および高圧水蒸気処理について述べる。

熱処理による木材の性質の改善については古くから認められている³⁾。Tiemann⁴⁾は、高温で乾燥した木材の吸湿性が低下すること、水分による膨潤・収縮量が減少することを発見した。木材の寸法安定化処理としての熱処理は、Stammら^{5, 6)}によって確立され、熱処理木材は"Staywood"と名付けられた。その後、Seborg⁷⁾、Burmester⁸⁾、Hillisら^{9, 10)}によって、熱処理による木材への寸法安定性付についての反応速度論的な研究が進められた。また、梶田¹¹⁾、小原¹²⁾、鈴木¹³⁾、伏谷¹⁴⁾らによって、熱処理木材の微細構造および力学的性質に関する研究が行われた。一方、圧縮木材の熱処理について、Seborgら¹⁵⁾は、含水率12%の木材を160℃、102~173kgf/cm²で加熱圧縮すると寸法安定性に優れた比重1.3の圧縮木材が得られると報告し、これを"Staypak"と名付けた。斉藤は、熱圧縮木材の水分による厚さ膨潤と圧縮温度の関係を調べ、200℃、2時間の熱処理でスプリングバックが減少することを示した¹⁶⁾。この外、熱処理は広く木質材料の製造に応用されている¹⁷⁾。例えば、140~180℃で2~5時間加熱処理したハードボードの曲げ強度は10~20%増加し、吸水率は10~30%低下する。この処理は、ほとんどの湿式ボードについて行われている¹⁸⁾。

しかし、熱処理による変形の固定についての系統的な研究は少なく、また、寸法安定性や他の物理的性質と比較検討した研究も例を見ない。熱処理は、木材に物理あるいは化学処理を施す場合、常に付随する。例えば、木質材料の製造に際し、熱硬化型の樹脂接着剤を硬化させるには材料の加熱が必要となる。フェノール樹脂およびメラミン樹脂接着剤の硬化温度は140~180℃である。藤本ら¹⁹⁾は、210~250℃でマレイン酸・グリセリン混合物処理パーティクルボードを製造している。これらの処理では、薬剤の効果と熱処理の効果とが複合して、それぞれの機能が発現しているものと思われる。したがって、熱処理だけによる変形の回復

抑制効果を知ることは、様々な処理の効果を比較検討する上でも極めて重要である。

水蒸気処理について、低圧水蒸気の利用では、木材の軟化を目的とした蒸煮処理が古くから行われている。高圧水蒸気の利用では、最近、爆砕処理法が開発され、木質系バイオマス変換のための優れた前処理として注目されている²⁰⁻²²⁾。また、棚橋らによって、爆砕処理材の微細構造の変化および木材成分の化学構造の変化などが解明されつつある^{41, 42)}。この外、パーティクルボードの製造過程で、接着剤の硬化を促進する目的で蒸気噴射が行われ、製造されたボードの吸水、煮沸による厚さ膨潤が、一般のパーティクルボードより減少することが報告されている^{24, 25)}。

本章では、放射方向に圧縮して得たセット材を熱処理および高圧水蒸気処理することによって変形の永久固定を試みた。また、圧縮変形の永久固定が可能な範囲で、各処理が木材の寸法安定性、機械的性質、材色変化に及ぼす影響について調べた。

2. 実験

2.1 供試材料

スギ(*Cryptomeria japonica* D. Don)の辺材を用いた。気乾比重および平均年輪幅は、それぞれ0.36、1.70mmであった。

2.2 セット材の熱処理と高圧水蒸気処理

試験片寸法は、30mm(繊維方向)×20mm(放射方向)×30mm(接線方向)であった。熱水抽出した試験片の全乾状態の寸法を測定した後、水を減圧注入した。飽水状態の試験片を95℃の熱水中で加熱後、熱板温度を105℃に設定したプレス機(熱板寸法:30cm×30cm)を用いて放射方向に圧縮し、3時間熱板中で乾燥してセット材を得た。圧縮セット量は、金属製のディスタンスピースを用いて、0~60%に調整した。圧縮変形を与えず、熱板中で乾燥した試験片をセット量0%とした。

熱処理は、温風乾燥機(DVANTEC FC-610)を用いて行った。温度は、160、180、200、220℃とし、時間は、1~30時間の範囲で5~7条件を選択した。試験片個数

は、各条件について4個とした。

高圧水蒸気処理は、セット材の変形を金属性の治具で拘束し、オートクレーブ（内容積：200cc）中で行った。あらかじめ処理温度に加熱したオートクレーブに試験片を設置し、直ちに水蒸気を供給した。水蒸気の圧力によってオートクレーブ内部の温度を制御した。温度は、140、160、180、200℃、時間は、1、2、4、8分間とした。

2.3 セット材の水分・熱回復試験

処理試験片の中央部から、繊維方向寸法が5mmの木口試験片をそれぞれ2個ずつ採取し、吸水、煮沸、乾燥繰り返し試験を行った。吸水試験は、20℃の水中に浸漬して、1時間減圧した後、常圧に戻し5時間水中に放置して行った。乾燥試験は、風乾の後40℃で20時間、105℃で4時間乾燥器中で熱風乾燥して行った。煮沸試験は、吸水試験片を98℃の熱水中で1時間煮沸して行った。熱処理試験片では、乾燥、吸水を5回、つづいて煮沸、乾燥を3回繰り返した。水蒸気処理試験片では、乾燥、吸水を7回、つづいて煮沸、乾燥を1回繰り返した。それぞれの段階で放射方向の寸法を測定し回復度を求めた。圧縮セット量および回復度は、第1章で示した式1-3および6によって計算した。

2.4 寸法安定性試験

試験片寸法は、熱処理、水蒸気処理ともに5mm（繊維方向）×30mm（放射方向）×30mm（接線方向）であった。全乾状態の試験片について、セット材と同時に、温風乾燥器中で熱処理およびオートクレーブ中で水蒸気処理を行った。抗膨潤能（ASE）は、処理前後の試験片の全乾から飽水状態への体積膨潤率から、第2章の式2-3によって計算した。無処理材の吸水による体積膨潤率は平均11.8%であった。各試験条件につき5個の試験片を用いた。

2.5 曲げ強度試験

試験片寸法は、熱処理、水蒸気処理ともに160mm（繊維方向）×10mm（放射方向）×2.5mm（接線方向）であった。熱処理および水蒸気処理試験片を20℃、相対湿度65%の雰囲気中で調湿後、2点支持中央集中荷重方式によって曲げ試験を行い、曲げ

ヤング係数と曲げ強さを求めた。スパン長は100mm、クロスヘッド速度は10mm/minであった。各試験条件について5個の試験片を用いた。

熱処理したセット材についても曲げ強度試験を行った。160mm（繊維方向）×20mm（放射方向）×50mm（接線方向）寸法の試験片を2.2.3と同様の方法で、放射方向の寸法が10mmになるように圧縮しセット材を調製した。セット材から接線方向の寸法が2.5mmの試験片を切り出し、オープン中で熱処理した。セット材の圧縮セット量は、51%であった。

2.6 材色の測定

曲げ強度試験を行った試験片について、熱処理および水蒸気処理による材色の変化を調べた。測定は、JIS Z8722規格に準じ、測色色差計（日本電色工業製、Z-1001DP）を用いて行った。受光孔径は6mmとした。各処理条件について16カ所で測色を行い、明度（ L^* ）および色差（ ΔE^* ）を計算した。その後、フェードメーター（アトラス社製、CI65XW）を用いて、JIS Z8722に従い、サンシャインカーボンアーク光（50V、60A）を80時間連続照射し、材色の経時変化を調べた。この時の材色測定は、分光色差計（ミノルタカメラ株式会社製、CM-1000）を用いて行った。

3. 結果と考察

3.1 熱処理による変形の永久固定

160～220℃で熱処理したセット材（圧縮セット量：51%）を98℃で煮沸した場合の回復度と熱処理時間の関係を図3-1に示す。いずれの処理温度においても処理時間の増加に従い回復度は低下する。180℃以上の処理によって回復抑制効果が顕著に現れる。180℃で処理した場合の回復度は、最初の5時間で急激に低下し、その後の低下は緩やかとなる。変形が完全に固定されるには20時間を要する。200℃では5時間、220℃では3時間程度で、変形は完全に固定される。

160℃では30時間、180℃では20時間、200℃では5時間以内の処理において、処理時間、 t における回復度、 Y は、式3-1によって近似することができる⁴⁷⁾。

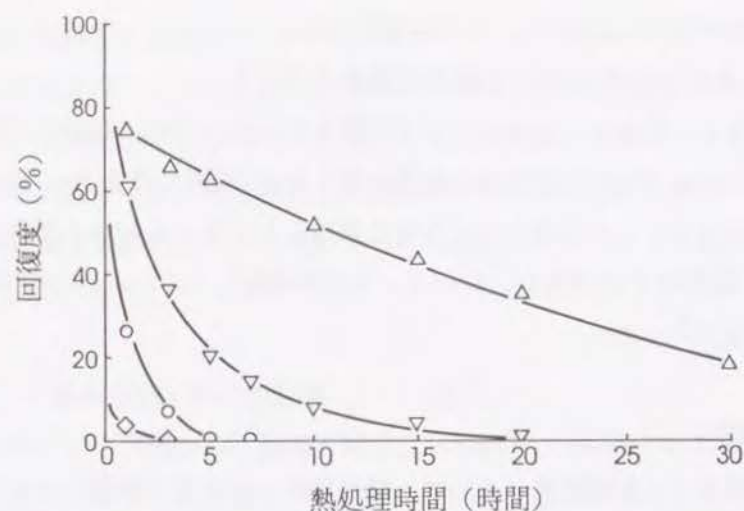


図3-1 熱処理圧縮試験片の煮沸による回復度と処理温度、時間の関係
注) 処理温度は、△が160℃、▽が180℃、○が200℃、◇が220℃

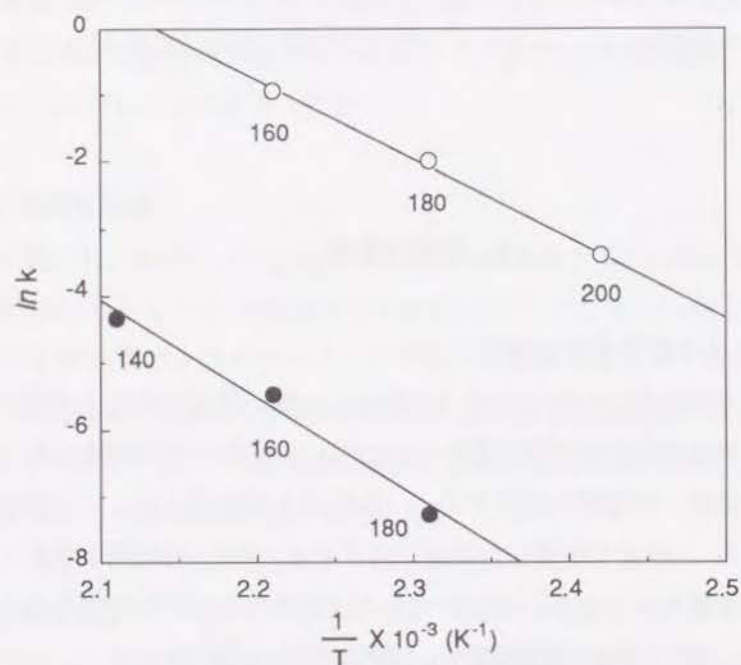


図3-2 反応速度定数(k)の自然対数と絶対温度の逆数の関係
注) ○は熱処理、●は水蒸気処理、図中の数字は処理温度

$$Y = Y_0 \exp(-t/\tau) \quad (3-1)$$

ここで、 Y_0 は $t=0$ の時の Y を示し、 τ は Y の自然対数と t の関係を一次式で回帰した時の直線の傾きを示す。 $Y_0=80\%$ として各温度における実験式を求め、式3-1から τ を計算すると、160℃では23.9時間、180℃では3.9時間、200℃では1.3時間となる。反応速度定数 $k=1/\tau$ は式3-2によって表される。

$$k = \frac{1}{\tau} = C \exp(-E/RT) \quad (3-2)$$

ここで、 $R (= 1.986 \text{ cal/mol})$ は気体定数、 T は絶対温度、 E は見かけの活性化エネルギー、 C は比例定数を示す。この式から、 k の自然対数は $1/T$ の一次関数として表される。実験式から求めた各処理温度での k の自然対数と $1/T$ の関係を図3-2に○で示す。両者の関係を一次関数で回帰した直線の傾きは-11.9となり、式3-1から見かけの活性化エネルギーは29.2kcal/molとなる。この値は、200℃以下の熱処理による重量減少から計算した活性化エネルギー(23kcal/mol)とほぼ等しく、両現象は同様の化学変化によって発生していることが示唆される。

熱処理したセット材を煮沸した場合の回復度と圧縮セット量の関係を図3-3に示す。図中、△は180℃で3時間、▽は220℃で1時間熱処理した試験片、○は熱処理していない試験片での結果を示す。回復度は、各熱処理条件とも圧縮セット量に関係なくほぼ一定である。したがって、熱処理によって変形を固定する場合、与えた変形の程度に依存せず、各熱処理条件で固有の回復抑制効果が現れる。各処理条件において平均回復度を求めると、無処理で79.3%、180℃、3時間で25.1%、220℃、1時間で4.26%である。

180℃で処理したセット材(圧縮セット量: 51%)について、乾燥、吸水、煮沸を繰り返した場合の回復度の変化を図3-4に示す。熱処理時間の短い試験片において、回復度は、第1回目の吸水で大きく、乾燥、吸水繰り返しに伴い、徐々に増加する。処理時間が長くなるに従い、回復度は小さくなり、乾燥、吸水繰り返しの影響を受けにくくなる。また、いずれの処理時間においても煮沸による回復度の増大が顕著である。その後の煮沸、乾燥繰り返しに伴う回復度の増加はは

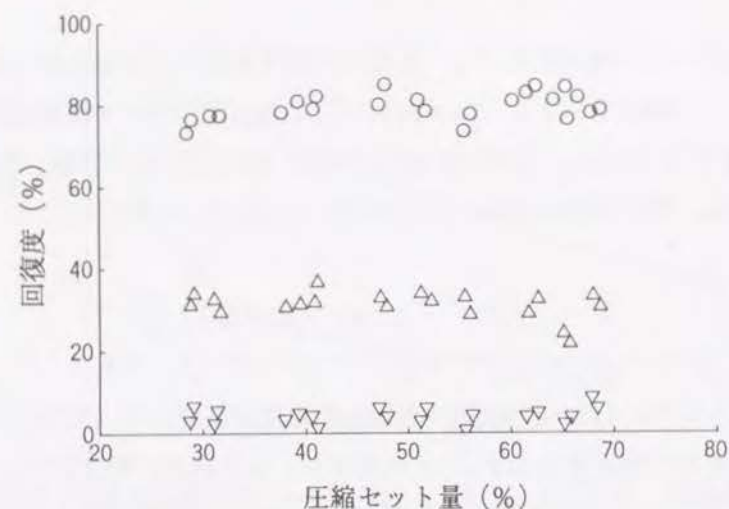


図3-3 熱処理圧縮試験片の回復度と圧縮セット量の関係

注) 圧縮セット量は51%、○は無処理試験片、
熱処理条件は、△が180℃で3時間、▽が200℃で1時間、

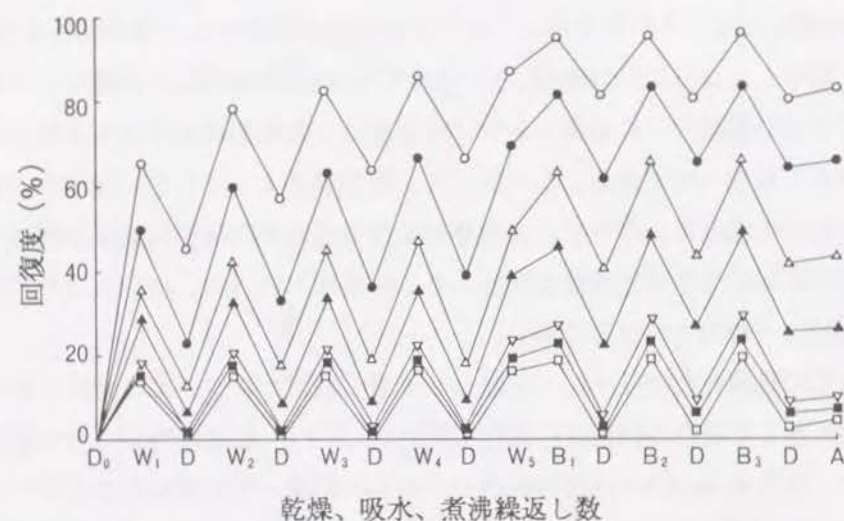


図3-4 熱処理圧縮試験片の乾燥、吸水、煮沸繰返しによる回復

注) 圧縮セット量は51%、処理温度は180℃、処理時間は、○が0時間、
●が1時間、△が3時間、▲が5時間、▽が10時間、■が20時間、
横軸の記号は、Dが乾燥、Wが吸水、Bが煮沸を示す

とんど無く、試験片はほぼ一定の膨潤、収縮を繰り返す。

熱処理による変形の固定の機構を考察するには、処理温度および時間と個々の木材成分に生じる変化および細胞壁の微細構造に生じる変化の関係を明らかにする必要がある。木材を熱処理すると、細胞壁を構成する主要成分であるセルロース、リグニン、ヘミセルロースに化学変化が現れる。これらが最も顕著に熱分解する温度範囲は、ヘミセルロースで180~300℃、セルロースで240~400℃、リグニンで280~550℃である²⁶⁾。200℃以下の熱処理による木材成分の化学変化において、セルロースについては、βセルロースが減少し、αセルロースおよびγセルロースが増加する。これは、βセルロースの一部が脱水縮合してαセルロースとなり、一部が分解してγセルロースとなるためと考えられている²⁷⁾。ヘミセルロースについても、同様の脱水縮合や分解が生じていると考えられる。

川村は、150℃で熱処理した木材の赤外線吸収を調べ、1740cm⁻¹、1720cm⁻¹の吸収強度が増加し、1160cm⁻¹のそれが低下することを確認している²⁸⁾。前者は、脱水反応や分子鎖の切断によるカルボニル基の伸縮振動に起因する²⁹⁾。後者は、セルロースに由来する吸収である。村上ら¹⁷⁾は、180℃で3、10時間熱処理した木材について、同様の結果を得ている。

Clarkら³⁰⁾は、熱処理したmaple材をX線回折によって調べた結果、熱処理によって木材の結晶性が増加すると報告している。また、平井ら³¹⁾は、木材を100~250℃の温度で加熱した場合、処理の初期に結晶化度の増加が認められると報告している。この現象は谷口ら³²⁾によっても確認されている。セルロース結晶の増加は、熱処理によるセルロース非晶領域の結晶化、成分分子間の重合あるいは架橋結合によるものと推察される。しかし、これらの結果は、間接的な証明が試みられているにすぎないとする意見もある²⁶⁾。

一方、150℃で熱処理したスギ材の赤外線吸収を分析した結果から、1510cm⁻¹、1335cm⁻¹、1275cm⁻¹の吸収が、10時間までの熱処理で一様に低下することが確認されている。1510cm⁻¹はグアヤシルリグニンやシリリングリグニンのメチレン基のC-Hの変形に由来し、1335cm⁻¹はシリリングリグニン、1275cm⁻¹は非縮合型グアヤシルリグニンに由来することが知られている^{28, 33)}。

以上のように、200℃以下であっても長時間熱処理することによって、ヘミセルロースおよびセルロースをはじめ、リグニンも含めて木材構成成分の分解が生

じ、これと同時に、分子間の架橋やセルロース分子の再結晶化など凝集構造が形成されるものと考えられる。第2章で詳しく述べたように、圧縮木材が水分と熱の影響を受けて回復する機構は、変形によってミクロフィブリルおよびマトリックス内に蓄積したエネルギーおよびエントロピー弾性回復力によるものと考えられる。上述のように、熱処理によって、ヘミセルロース、セルロースの非晶領域およびリグニンの一部で分子鎖の切断が生じると考えられる。ヘミセルロースは、一部はミクロフィブリルの表面に沈着し、一部はリグニン分子と化学結合してマトリックスを形成している。ミクロフィブリル表面の非結晶性のセルロースとヘミセルロース、マトリックスを形成するヘミセルロースとリグニン分子の一部が熱分解し切断されることによって、セルロースミクロフィブリル間を充填し細胞壁を補強しているマトリックス構造がゆるむ。この結果、マトリックスに蓄積されていた弾性回復力は一部解放され、内部応力は緩和する。また、マトリックス構造がゆるむと、これによって固定されていたミクロフィブリルも変形が可能となり、弾性回復力が一部解放される。熱分解による分子切断とともに、セルロースの結晶化度の増加やマトリックスでの凝集構造の増加から、分子間の架橋や再縮合が示唆されている。第2章で述べたように、変形状態で分子間に新たに形成される結合は、変形の永久固定に寄与が大きい。また、次項で詳しく述べるが、熱処理によって木材の水分に対する寸法安定性が向上する。これは、吸湿性の高いヘミセルロースが化学変化によって吸湿性の低いものに変化することに起因すると考えられるが、このことも変形の永久固定に寄与するであろう。これらのことを総合すると、熱処理によって変形が固定される機構として、程度の差はあるが、第2章で提案した三つの変化が全て起こっていると判断される。

熱処理によって変形が完全に永久固定されることが確認されたが、本処理では、数時間に及ぶ処理が必要となり、工業的生産性には問題が残る。しかし、2.5%の塩化亜鉛を触媒として用いた熱処理の場合、その反応速度が著しく増加することが知られている²⁶⁾。変形の固定に関しても、触媒を用いることによって処理時間を短縮することが可能であろう。

3.2 熱処理による寸法安定性の付与

各温度で熱処理した木材のASEと処理時間の関係を図3-5に示す。220℃以外の

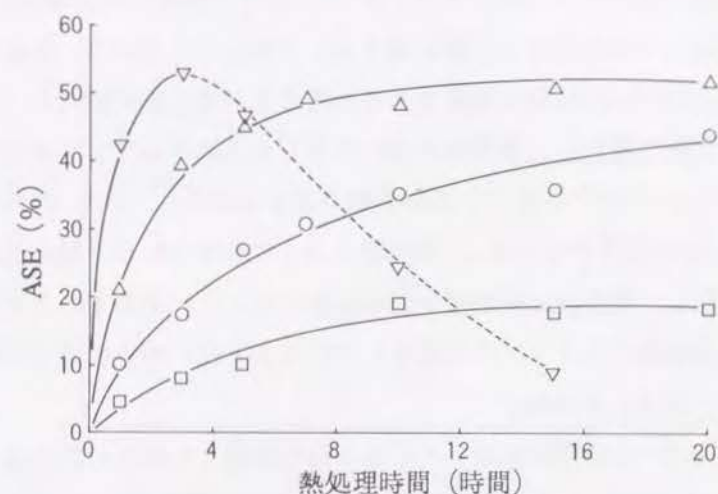


図3-5 熱処理試験片のASEと処理温度、時間の関係

注) 処理温度は、□が160℃、○が180℃、△が200℃、▽が220℃

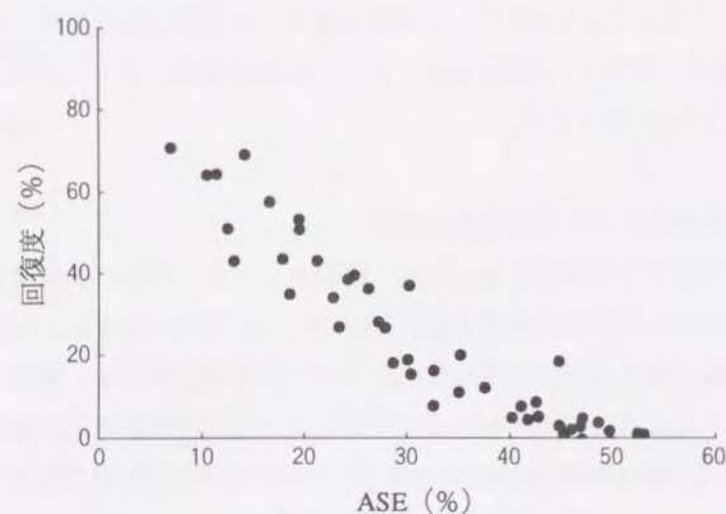


図3-6 熱処理圧縮試験片の煮沸による回復度と熱処理試験片のASEの関係

注) 圧縮試験片の圧縮セット量は51%

処理条件では、ASEは時間とともに増加する。220℃で処理した木材のASEは、50%をわずかに越えた付近から低下する。また、200℃で処理した木材のASEは、30時間までの範囲では50%付近で平衡に達する。これらのことから、熱処理によって得られるASEの最大値は、50%付近であると考えられる。熱処理によって吸湿性の多糖類が化学的に変化し、吸湿性の低い分子となるに伴って寸法安定性が向上するものと考えられる³⁴⁾。また、図中点線で示すように、220℃で5時間以上処理した木材のASEが低下するのは、熱処理によって分解された木材成分が吸水処理によって溶脱し、乾燥時に細胞壁が異常収縮したことによるものと考えられる。なお、一部の細胞壁にコラプスの発生していることは、走査型電子顕微鏡による観察によって確認している。

160～200℃、0～30時間熱処理した圧縮木材を煮沸した場合の回復度と、同様の条件で同時に熱処理した木口試験片から得たASEとの関係を図3-6に示す。ASEの増加に伴い回復度が低下し、40%程度のASEが得られる熱処理によって、変形はほぼ完全に固定される。したがって、熱処理による圧縮木材の回復抑制効果は、細胞壁実質に与えられる寸法安定性と関係が深い。ASEが40%以下の試験片で、回復度(Y)とASE(X)の間の回帰直線式を求めると、 $Y = -2.01X + 83.7$ となり、相関係数は-0.92であった。Y切片は、無処理圧縮セット試験片の回復度を示し、図3-2の結果とほぼ一致する。X切片は41.1で、これは熱処理によって変形がほぼ完全に固定される時のASEを示す。

3.3 高圧水蒸気処理による変形の永久固定

140～200℃で水蒸気処理したセット材(圧縮セット量: 51%)を煮沸した場合の回復度と水蒸気処理時間の関係を図3-7に示す。140℃の処理では、回復度に及ぼす処理の効果はほとんど認められない。160℃以上の処理では、時間とともに回復度は低下する。180℃以上の水蒸気処理によって回復抑制効果が顕著に現れ、8分間の処理で変形はほぼ完全に固定される。200℃では1分以下の処理でも変形は完全に固定される。

水蒸気処理の場合、熱処理と同様に式3-1から求められる τ は、140℃では15.8分、160℃では5.1分、180℃では1.5分となる。式3-2におけるkの自然対数と絶対温度の逆数の関係を図3-2に●で示す。回帰直線式から計算した見かけの活性

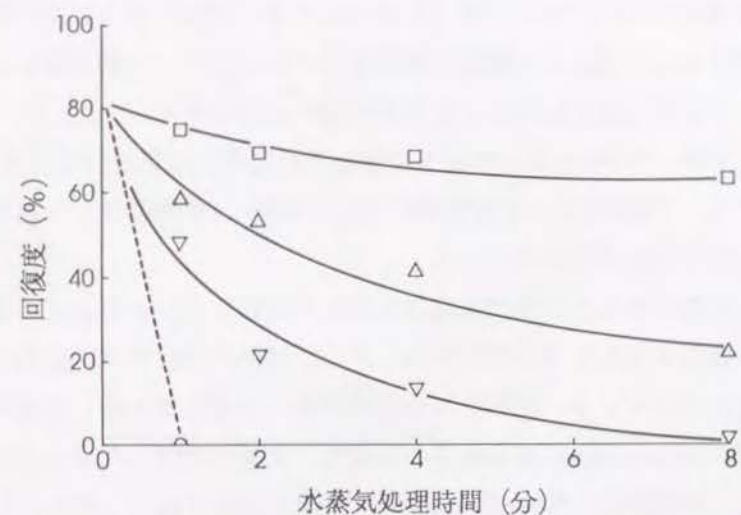


図3-7 水蒸気処理圧縮試験片の煮沸による回復度と処理温度、時間の関係
注) 処理温度は、□が140℃、△が160℃、▽が180℃、○が200℃

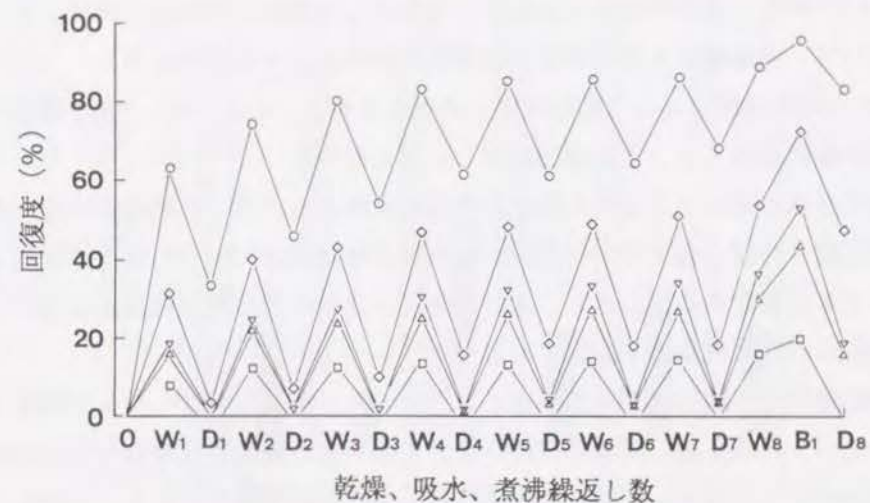


図3-8 水蒸気処理圧縮試験片の乾燥、吸水、煮沸繰返しによる回復
注) 圧縮セット量は51%、処理温度は180℃、処理時間は、○が0分間、◇が1分間、▽が2分間、△が4分間、□が8分間

化エネルギーは、23.6kcal/molとなり、熱処理の結果にほぼ等しい。

180℃で水蒸気処理したセット材（圧縮セット量：51%）について、乾燥、吸水、煮沸を繰り返した場合の回復度の変化を図3-8に示す。1分間処理した試験片では、乾燥、吸水繰り返しに伴い、回復度が徐々に増加する。しかし、2分間処理した試験片では、7回繰り返した後も変形はほぼ完全に固定されている。4分間以下の処理では、煮沸によって回復度が増加するが、8分間処理した試験片では、煮沸後も変形は完全に固定されている。

図3-9は、変形を与えた状態で水蒸気処理した試験片（○）、および水蒸気処理を施してから変形を与えてドラインセットした試験片（●）を煮沸回復処理した場合の回復度を示している。変形を与えた状態で水蒸気処理を施した場合、回復度は処理時間の増加とともに減少するのに対し、水蒸気処理した後に変形を与えた試験片では、処理時間と無関係にほぼ85%程度の回復が認められる。したがって、水蒸気処理による変形の回復抑制効果は、変形した状態で処理した場合にのみ発生する。

図3-10にスギ、ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* Endl.)、ハウノキ (*Magnolia obovata* Thumb.)、シオジ (*Fraxinus japonica* Blume)、カツラ (*Cercidiphyllum japonicum* Sieb. 辺材)、カツラ (心材) に約50%の圧縮セット量を与えて、180および200℃で水蒸気処理した試験片を煮沸した場合の回復度を示す。ハウノキを除いて、各樹種とも無処理材の回復度が85%以上であるのに対し、200℃、1分間の水蒸気処理によって変形は完全に固定されている。ハウノキでは若干高い回復が認められるが、この原因は明らかではない。

高圧水蒸気処理による変形の固定の機構を考察するには、熱処理と同様、水蒸気処理温度や時間と個々の木材成分や細胞壁の微細構造に生じる変化の関係を明らかにする必要がある。しかし、木材の高圧水蒸気処理の歴史は比較的浅く、爆砕処理材の研究に例を見る程度である³⁵⁻⁴³⁾。

爆砕処理材は、細胞壁や細胞内腔に存在する水の急速なフラッシング現象や、試料が細いノズルを通して急激に放出される際の強い機械的な摩砕などの物理的処理を受けている点で、単純な水蒸気処理とは異なる可能性がある。しかし、棚橋らは、爆砕処理材に現れる物理的および化学的特性の変化は、そのほとんどが水蒸気処理過程で発生していると報告している^{35,43)}。また、変形の固定では、10kgf/cm²以下の処理で変形の永久固定が可能であるのに対し、爆砕処理ではこ

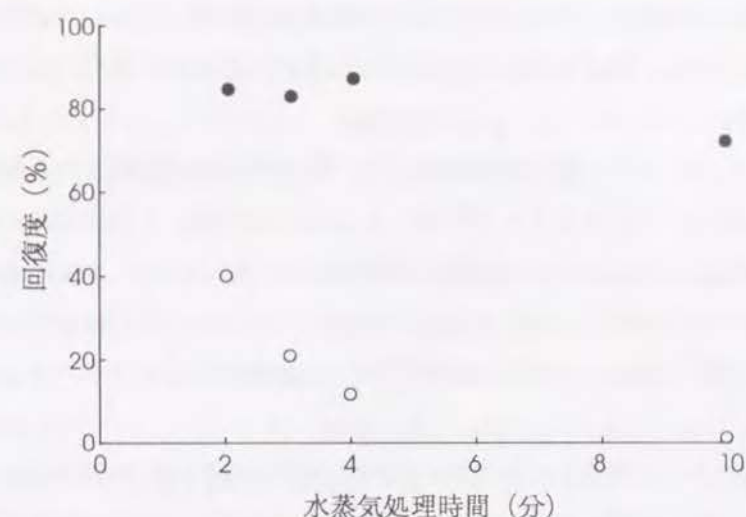


図3-9 水蒸気処理圧縮試験片の煮沸による回復度と処理時間の関係
注) 処理温度は180℃、圧縮セット量は51%、
●は水蒸気処理後圧縮変形、○は圧縮後変形を拘束して水蒸気処理

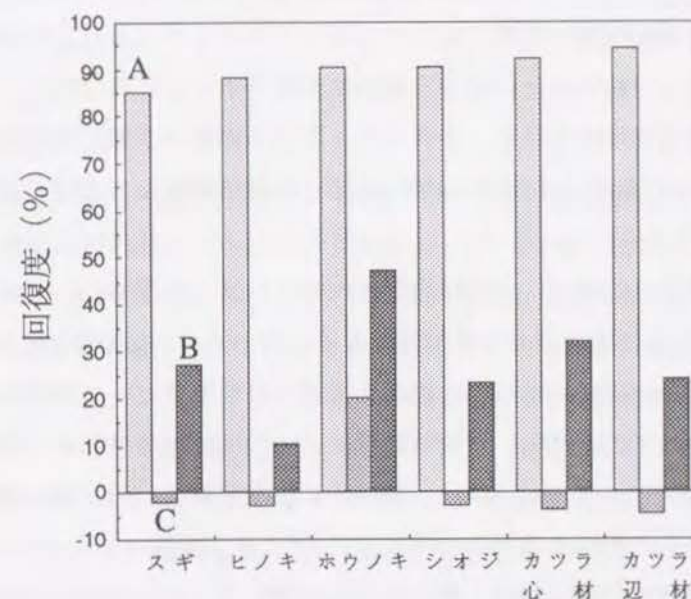


図3-10 水蒸気処理による圧縮変形の固定に及ぼす樹種の影響
注) 処理条件は、Aが無処理、Bが180℃、2分間、Cが200℃、1分間

れより高い水蒸気圧力(16~60 kgf/cm²)での研究がほとんどである。水蒸気処理による変形の永久固定と木材成分の変化の関係を直接明らかにした研究が期待されるが、ここでは、爆砕処理によって得られたデータを基に変形の永久固定の機構を推定する。

細胞壁中のリグニンは、高圧水蒸気によって部分的に加水分解され、融解して油滴となる。また、ヘミセルロースのほとんどは、短時間のうちに加水分解されて水可溶となる。20 kgf/cm²、1分間の水蒸気処理によって、27.9%の水抽出物(ヘミセルロースフラクション)が確認され、ヘミセルロースのほとんどが抽出されていると判断される。一部水可溶のリグニン由来の低分子フラクションも確認されている³⁹⁾。

熱機械試験によって測定した水蒸気処理材の熱軟化挙動は、処理圧力すなわち処理温度が高くなるに従って、327℃に見られるセルロースの熱分解温度が若干高温側にシフトし、220~300℃に現れるヘミセルロースおよびリグニンの熱軟化点が低温度側に移行する。この結果から、ヘミセルロースおよびリグニンは、処理の程度が増すに従って低分子化し、セルロースの結晶性が向上するものと推察される⁴¹⁾。

透過型電子顕微鏡観察の結果、セルロースミクロフィブリルは、処理時間の増加に伴って、長さが約2000 Åに減少し重合度が低下する。これに対し、幅が太くなり結晶性の増大が示唆される。ミクロフィブリルの幅は、無処理のもので一般に約32 Å⁴⁴⁾とされるが、28 kgf/cm²で8分間水蒸気処理したものでは約63 Åとなり、約2倍に成長する⁴¹⁾。

X線回折の結果、セルロースの結晶型はセルロース I を保つが、ハロー部分の減少と(002)面における回折ピークが鋭くなることから、結晶性の増大が示唆される。また、この回折ピークの半価幅から求められるセルロースのミセル幅は増加する^{38), 44)}。このことから、水蒸気処理によって木材中の非晶セルロースあるいはパラクリスタリンセルロースは、部分的に加水分解され分子のひずみが解放されて結晶領域に再配列するものと推察される⁴²⁾。

固体¹³C-NMR分析の結果、高圧水蒸気処理によって、セルロースの結晶型に変化が現れる。本来、固体¹³C-NMRによる木材セルロースの結晶成分のスペクトルは、ピラノース環のC₁、C₄、C₆の各ピークがブロードで、その結晶

形態はコットン、ラミー型(セルロース I-β)か、バクテリア、バロニア型(セルロース I-α)かの区別が明瞭でない。ピークの半値幅からほぼα型と判断されている。しかし、爆砕処理によって明瞭なダブルレットを示すセルロース I-β型に変化する。この結果から、爆砕処理によって、セルロースの結晶構造に変化が現れることは明らかである。また、NMR分析によっても、結晶性の増大が確認されている⁴²⁾。

以上のように、水蒸気処理によって、ヘミセルロースのほとんどが容易に分解され、リグニンも部分的に加水分解されて低分子化し、セルロースと分離されやすくなる。マトリックスを形成するリグニンおよびヘミセルロースの分解によって、蓄積されていたエントロピー弾性回復力が解放される。一方、セルロースにおいても部分的に分解が進み、重合度が低下してミクロフィブリル長が減少する。変形によってミクロフィブリルに蓄積されたエネルギー弾性回復力は、変形の回復に及ぼす最も大きな原動力と考えられ、これが直接解放されることは変形の永久固定に寄与が大きい。また、水蒸気処理によって、非晶セルロースあるいはパラクリスタリンセルロースが結晶領域に再配列し、結晶性が増加するが、これらの結晶化は変形された状態で最も安定な結合を形成するので、変形の回復を拘束することになる。

3.4 強度的性質

熱処理および高圧水蒸気処理による曲げヤング率の変化率(ΔMOE)を図3-11に示す。無処理材の曲げヤング率の平均値は、107.6x10³ kgf/cm²であった。熱処理におけるΔMOEは、180℃、200℃の試験片では、加熱の初期に増加し、処理時間の増加とともに若干の減少傾向がみられるものの、実験の範囲では大きな変化は認められない。200℃で処理したものの方が、180℃処理のものに比べ早く減少が現れる。一方、220℃で処理した試験片では、加熱の初期から著しい減少が現れる。熱処理によるMOEの低下は、セルロースの重合度の低下およびその他の構成成分が熱によって減成したことによるものと考えられる。このような影響は熱処理の初期の段階においても発生しているが、この時期ではセルロースの結晶化や成分分子鎖間の架橋による凝集構造の形成がより優勢であるため、加熱の初期においてはMOEが増加するものと考えられる。表3-1に示すように、変形が完全

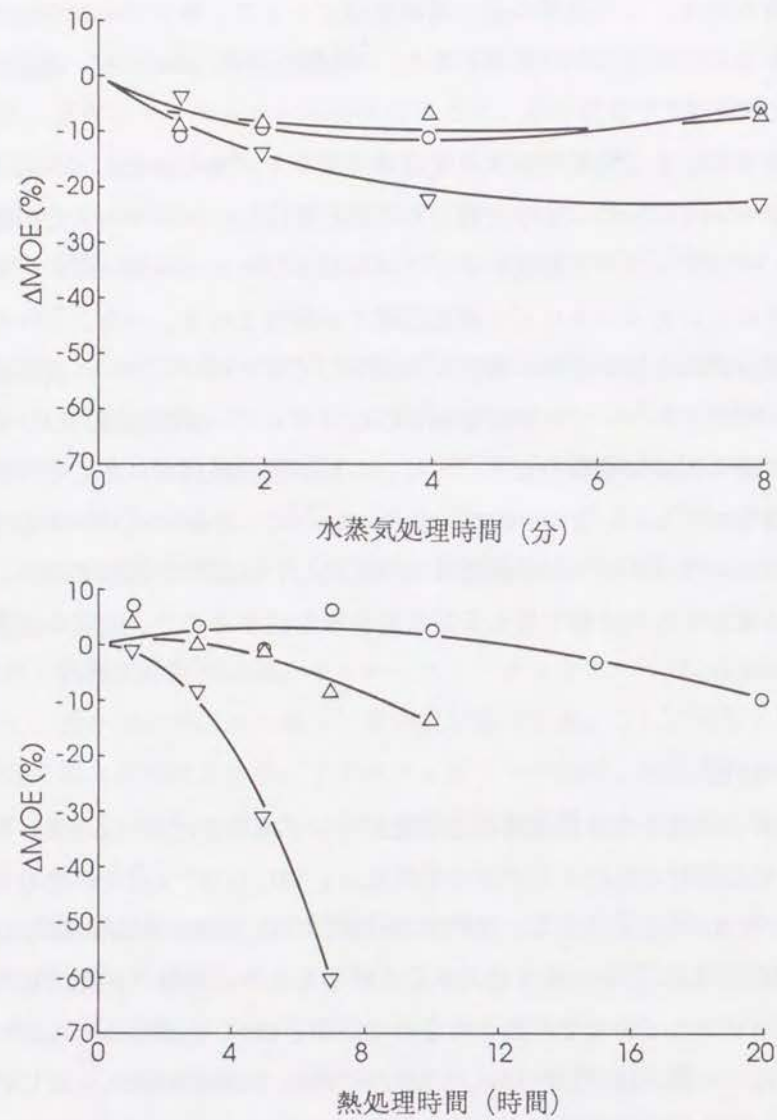


図3-11 水蒸気処理(上図)および熱処理(下図)による曲げヤング率の変化
注) 処理温度は、○が180℃、△が200℃、▽が220℃

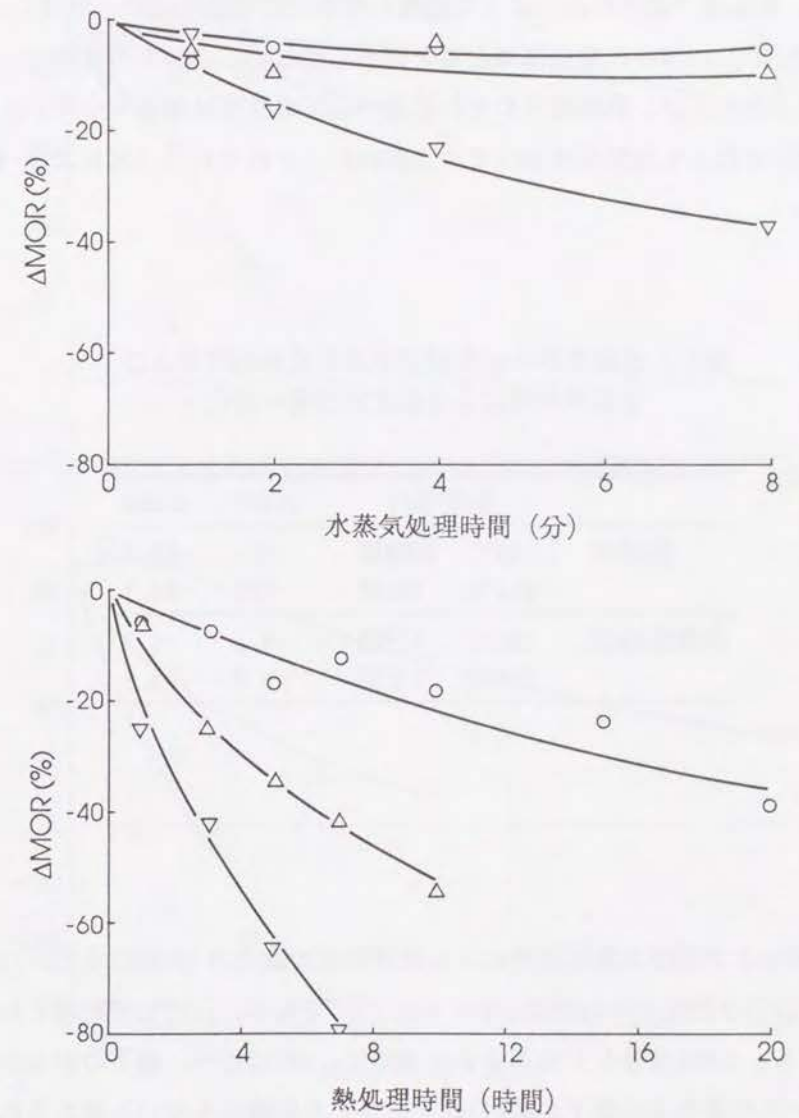


図3-12 水蒸気処理(上図)および熱処理(下図)による曲げ強度の変化
注) 処理温度は、○が180℃、△が200℃、▽が220℃

期においてはMOEが増加するものと考えられる。表3-1に示すように、変形が完全に固定される熱処理条件、すなわち180℃、20時間および200℃、5時間の熱処理で、 Δ MOEは、それぞれ-9.0%および-0.7%である。一方、水蒸気処理における Δ MOEは、熱処理で認められたような処理の初期での増加は認められない。160℃、180℃の処理では、MOEの変化はほとんど認められない。200℃の処理で、若干の低下が認められるが、熱処理でのそれに比べ低下の程度は極めて少ない。変形が完全に固定される水蒸気処理条件での Δ MOEは、それぞれ-5.2%および-8.7%である。

表3-1 圧縮変形の永久固定が可能な熱処理および水蒸気処理による強度的性質の変化

	処理条件	Δ MOE	Δ MOR
熱処理	180℃, 20時間	-9.0	-38.5
	200℃, 5時間	-0.7	-34.1
水蒸気処理	180℃, 8分間	-5.2	-4.7
	200℃, 1分間	-8.7	-5.1

熱処理および高圧水蒸気処理による曲げ強度の変化率(Δ MOR)を図3-12に示す。無処理材の曲げ強度の平均値は、856.6kgf/cm²である。180℃で処理した試験片においても、 Δ MORは著しく低下する。MORは、MOEに比べ、低下の割合が大きい。

セルロースの重合度の低下がMORの低下に与える影響が大きいと考えられる。表3-1に、変形の永久固定が可能な熱処理による Δ MORを示す。一方、水蒸気処理材では、熱処理に比べMORの低下の割合が極めて小さい。表3-1に示すように、変形が完全に固定される処理条件で比較すると、水蒸気処理によるMORの低下は、熱処理によるそれに比べて約1/7~1/8である。

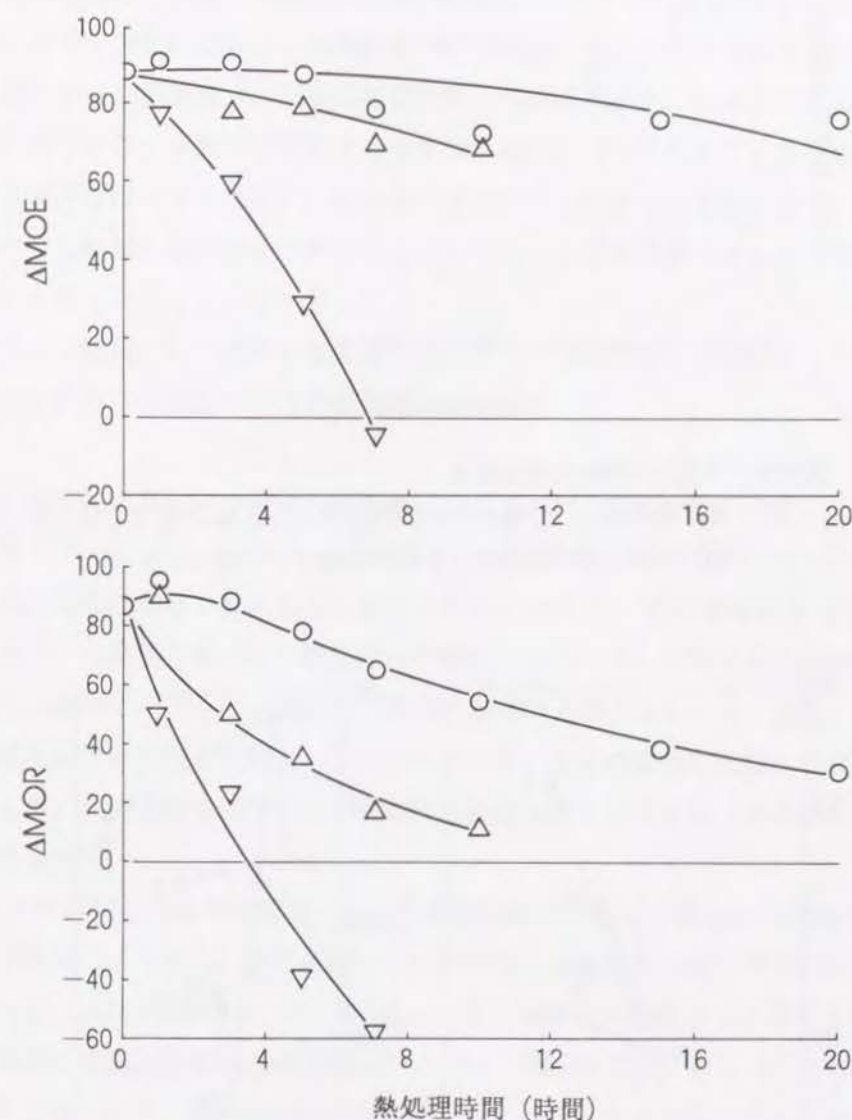


図3-13 圧縮試験片の曲げヤング率(上図)および曲げ強度(下図)に及ぼす熱処理の影響

注) 圧縮セット量は51%、
処理温度は、○が180℃、△が200℃、▽が220℃

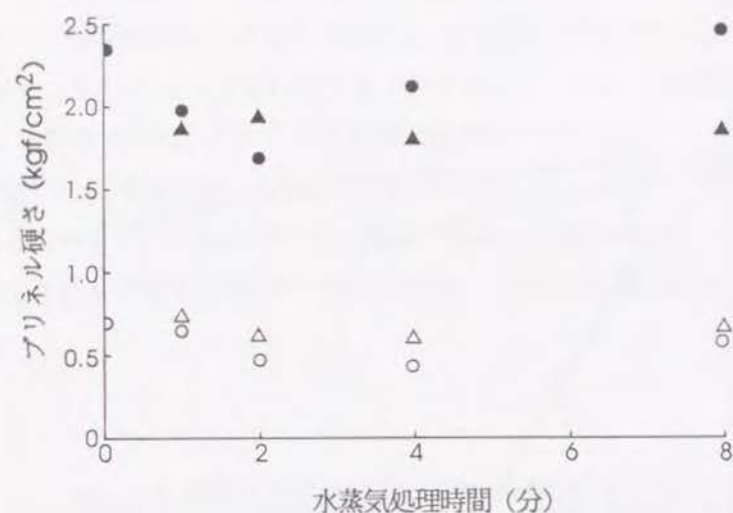


図3-14 水蒸気処理材の表面硬さ

注) 処理条件は、○、●は200℃で1分間、△、▲は180℃で10分間
白は素材、黒は圧縮セット材で圧縮セット量は51%

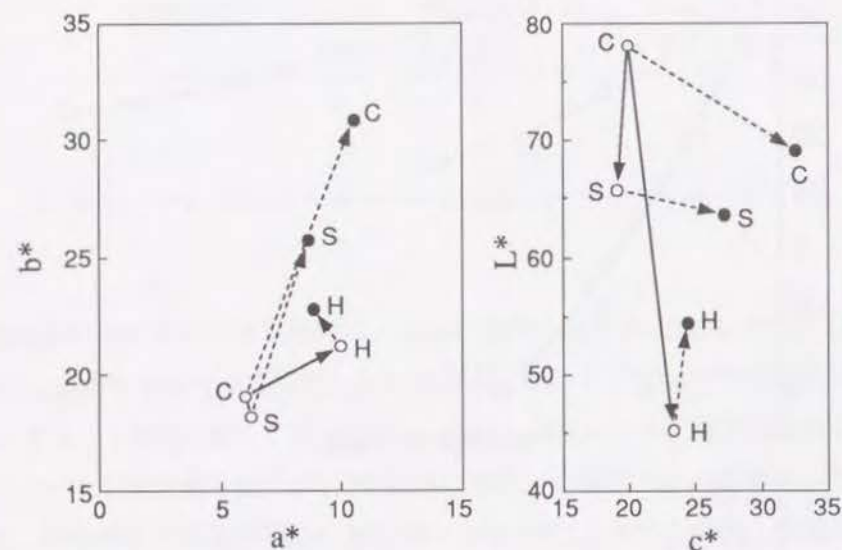


図3-15 熱処理(H)および水蒸気処理(S)試験片の色相(A)と色調(B)、およびカーボンアーク光80時間照射によるこれらの変化

注) Cは無処理材、○は処理材、●はカーボンアーク光照射材

熱処理を施していないセット材のMOEおよびMORの平均値は、それぞれ 202.9×10^3 、 1640.6 kgf/cm^2 であり、素材に対して88.9%、85.8%増加する。熱処理によってこれらの値は、圧縮していない試験片の場合とほぼ同様の傾向を示して低下するが、変形が完全に固定される熱処理の範囲では、素材の値を下回ることではない。

図3-14に、表面硬さと水蒸気処理時間との関係を示す。白抜きの測定値は、圧縮されていない試験片での結果を示すが、180℃、200℃ともに、水蒸気処理時間による変化は認められない。黒抜きの測定値は、圧縮セット量51%に圧縮した試験片での結果を示すが、圧縮変形によって向上した表面硬さは、水蒸気処理後も保存されていることが分かる。

以上の結果から、変形を永久固定し、さらに強度的性質を保存する上では、熱処理に比べ水蒸気処理の方が有効である。

3.5 処理による材色の変化と耐光性

鷺見¹⁵⁾は、ベイツガ材を加熱処理し、材の変色について調べている。この研究は、高温乾燥時の材色変化に着目したものであり、処理温度は最高120℃であるが、この範囲で甚だしい材色変化が確認されている。変形を永久固定するには、鷺見らが用いた条件以上の温度と時間の処理が必要となること、また、本研究が内装用材等の開発を目的としていることから、変色の度合を把握することは重要である。高圧水蒸気処理した木材の材色変化に関する研究は、著者の知る限り他に例を見ない。

スギ辺材(C)を熱処理(H)および水蒸気処理(S)した場合の色相(b^*-a^*)および色調(L^*-c^*)の変化を図3-15に○で示し、無処理材からの変化を実線矢印で示す。各処理条件は、180℃において変形が完全に固定される条件を選び、熱処理で20時間、水蒸気処理で8分間とした。熱処理では、 a^* 、 b^* ともに増加が認められ、赤み、黄みが増し、無処理材に比べよりあざやかな色を示す。それに対して、水蒸気処理では b^* が若干減少し処理材は若干青色化するが、その変化量は僅かであり色相の変化はほとんどないと判断される。明度(L^*)は、熱処理によって大きく低下し、処理材は暗色化する。水蒸気処理においても明度は低下するが、その量は熱処理に比べ約3分の1である。彩度(c^*)は、熱処理で増加、水蒸気処理で若干低下するが、明度の変化に比べその量は極めて少ない。

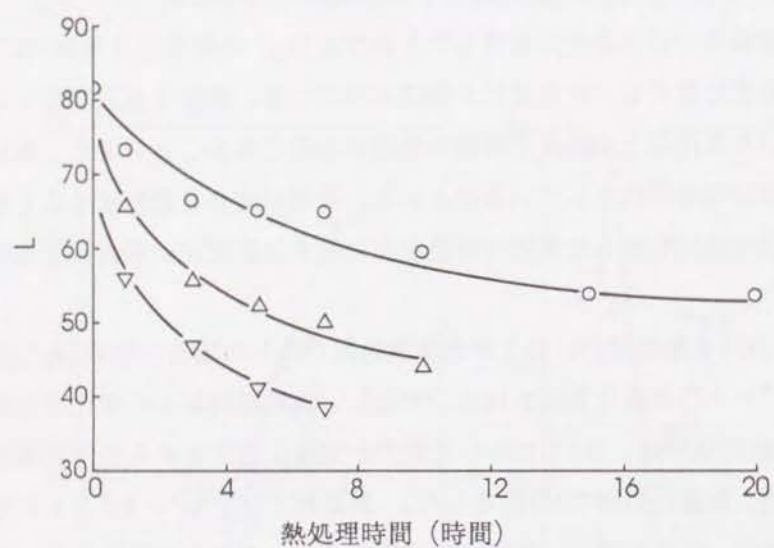
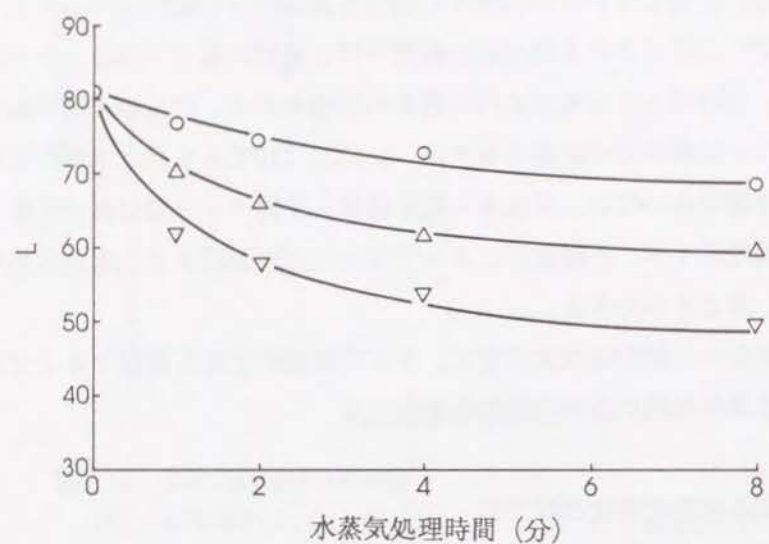


図3-16 水蒸気処理(上図)および熱処理(下図)による明度(L^*)の変化
注) 処理温度は、○が180°C、△が200°C、▽が220°C

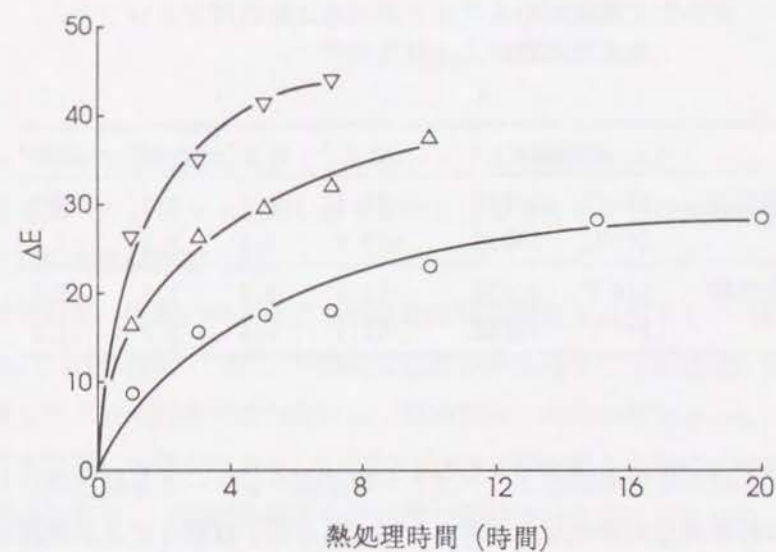
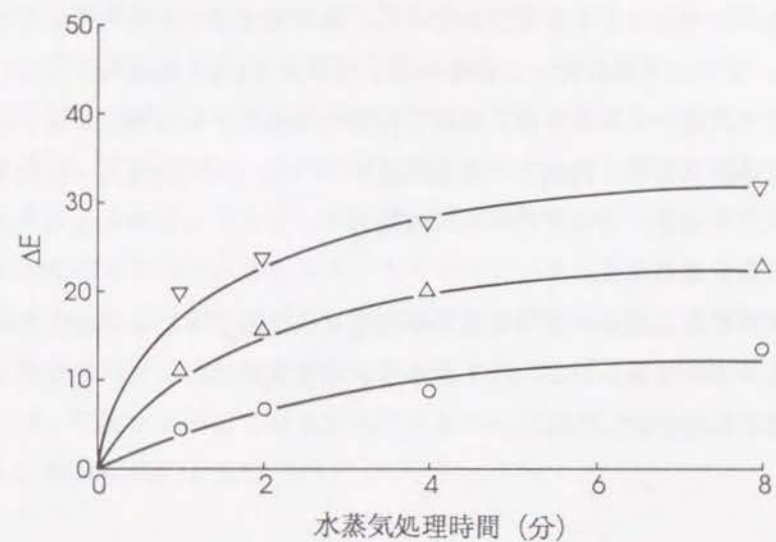


図3-17 水蒸気処理(上図)および熱処理(下図)による色差(ΔE)の変化
注) 処理温度は、○が180°C、△が200°C、▽が220°C

水蒸気処理で若干低下するが、明度の変化に比べその量は極めて少ない。

スギ辺材を高圧水蒸気処理(上図)および熱処理(下図)した場合の明度(L^*)および色差(ΔE^*)と処理時間、処理温度の関係を図3-16および図3-17に示す。両処理とも、時間の増加とともに明度が低下し、処理材は著しく暗色化していることが伺える。また、その変化は、温度の高い方が大きい。明度に、色度(a^* 、 b^*)を加味して計算される ΔE は、温度、時間の増加とともに増加する。 ΔE はNBS単位で示されるが、肉眼での識別限度は、1NBS単位の1/5~1/10とされている。また、明度と ΔE の変化率はほぼ等しく、ここでも処理による色相変化が少ないことが示唆される。

熱処理および水蒸気処理によって変形が完全に永久固定される処理条件での明度および ΔE の変化を表3-2に示す。表から、水蒸気処理による材色変化は、熱処理によるその約1/3である。

表3-2 圧縮変形の永久固定が可能な熱処理および水蒸気処理による材色変化

処理条件		ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
熱処理	180°C, 20時間	-27.8	6.8	4.3	28.9
	200°C, 5時間	-29.8	5.8	2.1	29.9
水蒸気処理	180°C, 8分間	-12.8	4.0	2.2	13.6
	200°C, 1分間	-10.7	3.6	2.0	11.5

このような木材の変色の原因は、リグニンの変成フェノール系抽出成分や有機溶剤に不溶の特殊成分の変化などが考えられているが、複雑な変色の機構についてはまだ明らかにされていない部分が多い²⁶⁾。

以上の結果から、変形を永久固定すると同時に、木材が本来有する自然な色相、色調を保存する上では、水蒸気処理が有効であると判断される。ただし、本実験の熱処理は有酸素状態で行ったが、処理時の雰囲気窒素ガスを置換するなど、

くなることが知られている⁴⁶⁾。なお、熱処理では、圧縮セット試験片についても同様の実験を行ったが、熱処理による材色変化はほぼ同様の結果が得られた。

無処理材、熱処理材、水蒸気処理材にカーボンアーク光を80時間照射した場合の色相と色調の変化を図3-15に破線矢印および●で示す。カーボンアーク光照射によって各処理材ともに b^* がプラス側に移行し、材は黄色化する。一方、 a^* の変化は、無処理材および水蒸気処理材では、プラス側に移行して照射後の材は赤色化するが、それに対し、熱処理材では、マイナス側に移行し照射後の材は若干緑色化する。カーボンアーク光80時間照射後の色相の変化量は、熱処理、水蒸気処理、無処理材の順で大きくなる。カーボンアーク光照射による色調の変化について見ると、彩度は無処理材および水蒸気処理材で大きく、熱処理材で僅かに増加し、照射後の材はよりあざやかな色を呈する。また、無処理材および水蒸気処理材では、明度が低下して材は暗色化するのに対して、熱処理材ではプラス側に移行し、材は明色化する。

4. 結言

オープン中で熱処理およびオートクレーブ中で水蒸気処理したセット材の水分、熱回復を調べた。また、処理した木材の寸法安定性および機械的性質について調べ、それらを比較検討した。

熱処理温度、時間の増加とともに圧縮木材の回復度は低下し、180°Cでは20時間、200°Cでは5時間、220°Cでは3時間程度の熱処理で変形が完全に固定された。熱処理した木材の抗膨潤能(ASE)は、処理温度、時間の増加とともに増加するが、その最大値は50%付近であった。また、ASEと回復度との間には極めて高い負の相関関係があり、ASE40%程度の熱処理で変形は完全に固定された。

熱処理によって変形が永久固定される理由として、ヘミセルロースおよびリグニン分子の一部が分解することによるマトリックス構造のゆるみ、セルロースの結晶化度の増加やマトリックスの凝集構造の増加から推察される分子間の架橋の形成、吸湿性の高いヘミセルロースが化学変化して吸湿性の低いものに変化することに起因する疎水化などが考えられる。

変形が完全に固定される範囲の熱処理において、曲げヤング率はそれほど変化しないが、曲げ強度は著しく低下した。180℃、20時間および200℃、5時間の熱処理によって、曲げヤング係数の変化は、それぞれ-8.96%および-0.72%の変化であったが、曲げ強度の変化は、それぞれ-38.45%および-34.12%であった。また、著しい材色変化が認められた。処理による材色変化を調べたところ、変形が完全に固定される熱処理条件で、明度はそれぞれ-27.8%および-29.3%、 ΔE^* はそれぞれ28.9%および29.9%変化した。

水蒸気処理温度、時間の増加とともにセット材の回復度は低下し、180℃では8分間、200℃では1分間以内の水蒸気処理で変形が完全に固定された。水蒸気処理を施してから圧縮した試験片では、処理時間に関係なく無処理材とほぼ同様の回復が認められた。したがって、水蒸気処理による回復抑制効果は、変形した状態で処理した場合にのみ発現する効果である。

高圧水蒸気処理によって変形が永久固定される理由として、変形状態でマトリックスに与えられる軟化の程度が増加すること、マトリックスを構成するヘミセルロースおよびリグニンの一部およびセルロースが加水分解されて低分子化してフレームワーク・マトリックス構造がゆむみ、蓄積されていた弾性回復力が解放されること、変形した状態でのリグニン分子の再縮合、非晶セルロースあるいはパラクリスタリンセルロースが結晶領域に再配列して結晶性が増加することなどが考えられる。

変形が完全に固定される範囲の水蒸気処理において、曲げヤング率、曲げ強度、材色変化は、熱処理におけるそれらに比べ、極めて少ない。180℃、8分間および200℃、1分間の水蒸気処理によって、曲げヤング係数の変化は、それぞれ-5.2%および-8.7%、曲げ強度の変化は、それぞれ-4.7%および-5.1%であった。また、明度の変化は、それぞれ-27.8%および-29.3%、 ΔE^* は、それぞれ28.9%および29.9%であった。したがって、変形を永久固定した上で、木材が本来有する強度的性質や色調を保存するには、熱処理よりも水蒸気処理が有効である。

5. 文献

- 1) 井上雅文; 則元 京: 木材研究・資料, 27, 31 (1991).
- 2) Inoue, M.; Norimoto, M.; Tanahashi, M.; Rowell, R. M.: Wood and Fiber Science, in press.
- 3) 今村博之, 他5名: 木材利用の化学, 共立出版, 1983, p. 270-272.
- 4) Tiemann, H. D.: The kiln drying of lumber, J. P. Lippincott Co., (1920) p. 256-264.
- 5) Stamm, A. J.; Hansen, L. A.: Ind. Eng. Chem., 29, 831-833 (1937).
- 6) Stamm, A. J.; Burr, H. K.; Kline, A. A.: ibid, 38, 630-634 (1946).
- 7) Seborg, R. M.; Tarkow, H.; Stamm, A. J.: J. For. Prod. Res. 3, 1-9 (1953)
- 8) Burmester, V. A.: Holz Roh. Werkstoff, 31, 237-243 (1973).
- 9) Hillis, W. E.; Rozsa, A. N.: Holzforschung, 32, 68-73 (1978).
- 10) Hillis, W. E.: Wood Science and Technology, 18, 281-293 (1984).
- 11) 梶田 茂; 山田 正; 鈴木正治; 小松一雄: 木材学会誌, 7, 34 (1961).
- 12) 小原二郎; 岡本 一: 同上, 1, 80 (1955).
- 13) 鈴木正治; 中戸莞二: 同上, 9, 211 (1963).
- 14) 伏谷賢美: 同上, 14, 208-213 (1968).
- 15) Seborg, R. M.; Millett, M. A.; Stamm, A. J.: Mech. Eng., 67, 25-31 (1945).
- 16) 斎藤藤市: 木材学会誌, 19, 221-226 (1973).
- 17) 村上良一; 山田晴夫: 同上, 17, 283-287 (1971).
- 18) Voss, K.: Holz Roh- Werkstoff, 10, 299 (1952).
- 19) Fujimoto, H; Yamagishi, K: Proceedings of International Symposium on Chemical Modification of Wood, 83-91, (1991).
- 20) 岡村圭造; 森川弘道: ウッドケミカルの先端技術と展望, R & D レポート, (1983) p. 39.

- 21) Marchessault, R. H.; Malhotra, S. L.; Jones, A. Y.; Perovic, A.: ACS meeting, Kansas City, Division of Cellulose, Paper and Textile Chemistry, (1982).
- 22) Tanahashi, M.; Goto, T.; Horii, F.; Hirai, A.; Higuchi, T.: Mokuzaï Gakkaishi, 35, 654-622 (1989).
- 24) Subiyanto, B.; Takino, S.; Kawai, S.; Sasaki, H.: ibid, 3, 24-30 (1989).
- 25) Subiyanto, B.; Kawai, S.; Tanahashi, M.; Sasaki, H.: ibid, 35, 419-423 (1989).
- 26) 今村博之: ほか5名: 木材利用の化学, 共立出版, 1983, p. 23-40.
- 27) Norimoto, M.; Ota, C.; Akitsu, H.; Yamada, T.: Wood Research, Wood Res. Inst., Kyoto Univ., in press.
- 28) 川村二郎: 木材学会誌, 35, 447-454 (1989).
- 29) Chow, S. Z.: Wood Sci. and Technol, 5, 27-39 (1971).
- 30) Clark, G. L.; Housmon, J. A.: I. E. C., 38, 1257 (1946).
- 31) Hirai, N.; Sobue, N.; Asano, I.: Mokuzaï gakkaishi, 18, 535-542 (1972).
- 32) 谷口 縹、中戸莞二: 京都大学農学部演習林報, No.38, 192 (1966).
- 33) Marchessault, R. H.: Pure Apply. Chem., 5, 107-129 (1962).
- 34) 栗山 旭: 材料, 16, 772-776 (1967).
- 35) 棚橋光彦: 木材研究・資料: No. 18, 34-65 (1983).
- 36) Tanahashi, M.; et al: Wood Research, WRI, kyoto Univ., No. 69, 36-51 (1983).
- 37) Horii, H.; et al: Macromolecules, 20, 2946-2949 (1987).
- 38) 棚橋光彦; 樋口隆昌: 高分子加工: 32, 595-603 (1983).
- 39) 棚橋光彦; 樋口隆昌: 紙パ技協誌: 39, 118-127 (1985).
- 40) Tanahashi, M.: Degradation Mechanisms of Wood Components by Steam Explosion, Doctor thesis, Kyoto Univ., (1989).
- 41) Tanahashi, M.; Karina, M.; Tamabuchi, K; Higuchi, M.: Mokuzaï Gakkaishi, 35, 135-143 (1989).

- 42) Tanahashi, M.; et al: Wood Research, WRI, kyoto Univ., No. 75, 1-12 (1988).
- 43) Tanahashi, M.; et al: Mokuzaï Gakkaishi, 7, 654-662 (1989).
- 44) Goto, T.; Harada, H.; Ssaki, H.: Wood Sci. Technol., 12, 223 (1978).
- 45) 鷺見博史: 木材学会誌, 24, 391-399 (1978).
- 46) 中西文昭; ほか4名: 広島県東部工業技術センター研究報告, No. 4, 90 (1991).

1. 緒言

フェノール樹脂は、フェノールとホルムアルデヒドの反応で得られる付加縮合物で、アルカリ性下で反応させたレゾール型フェノール樹脂は、熱硬化型の水溶性樹脂として木材の接着に広く用いられている⁴⁾。フェノール樹脂は木材成分との親和性が高く、硬化後の樹脂は耐水性に優れている。木材へのフェノール樹脂注入処理は、水分に対する寸法安定性を付与し、同時に強度的性質の向上にもつながることが知られている⁵⁾。Stammらは、水溶性のフェノール樹脂を木材中に含浸し、25~30%の重量増加で木材の寸法安定性が極めて高くなることを確認し、この製品をインプレグ (impreg、樹脂含浸木材) と名付けた⁶⁾。また、Stammらは、この技術を圧縮木材に応用したが、これをコンプレグ (compreg、樹脂含浸圧縮木材) と名付けた⁷⁾。現在では、フェノール樹脂含浸処理は、主に単板について適用され、高温高压下で積層圧縮した硬化積層材として実用化されている。また、パーティクルボードの製造において、エレメントの接着に用いられる結合用樹脂に含浸用樹脂を併用することによって、スプリングバック量が小さくなり、寸法安定性が増すことが知られている⁸⁾。この外、Stammらによって、フェノール樹脂含浸処理した木材が、耐久性、防蟻性、防虫性に優れていること、ASEが60~70%の処理材では、腐朽現象は生じない等、フェノール樹脂処理材の特徴が報告されている⁹⁾。

しかし、これらの機能発現の機構については、寸法安定性の付与と関連づけて述べられているにすぎない。また、フェノール樹脂含浸処理によって、木材は著しく変色する。フェノール樹脂は、樹脂の調製条件および硬化条件によって様々な色を呈するため、製品の色を制御することは極めて困難であり、現在では、染料や顔料で製品を濃く着色することによって材色の規格化が図られている。序章で述べたように、木質環境の人間に及ぼす影響が科学的に明らかにされるとともに、木材が本来有する自然な木理、色調に需要が集まりつつある。本研究の目的は、内装用材料の開発にあるため、材色変化の問題は極めて重要である。現在、

着色の少ないフェノール樹脂が開発されつつあるが、本研究では無色透明のメラミン樹脂に着目し、木材への性質改善効果を調べた。メラミン樹脂は、メラミンのアミノ基にホルムアルデヒドを付加反応させて調製され、硬化後疎水性となるため、耐水性の木材用接着剤として広く用いられている。しかし、単独では耐熱性、耐老化性、貯蔵安定性に欠けるため、ほとんどの場合、ユリアやフェノールとの共縮合樹脂として用いられている⁴⁾。また、メラミン樹脂の素材への含浸処理に関する報告は例を見ない。

本章では、水溶性のメチル化メチロールメラミン樹脂の初期縮合物を調製して、木材細胞壁への含浸処理を試み、処理材の寸法安定性、強度的性質、材色変化などについて調べた。これと同時に、圧縮セット材の永久固定を試み、その機構について検討するとともに、圧縮固定した木材の強度的性質、耐摩耗性、表面硬さ等を調べた。また、フェノール樹脂初期縮合物についても同様の実験を行い、メラミン樹脂初期縮合物処理との比較検討を行った。

2. 実験

2.1 供試材料

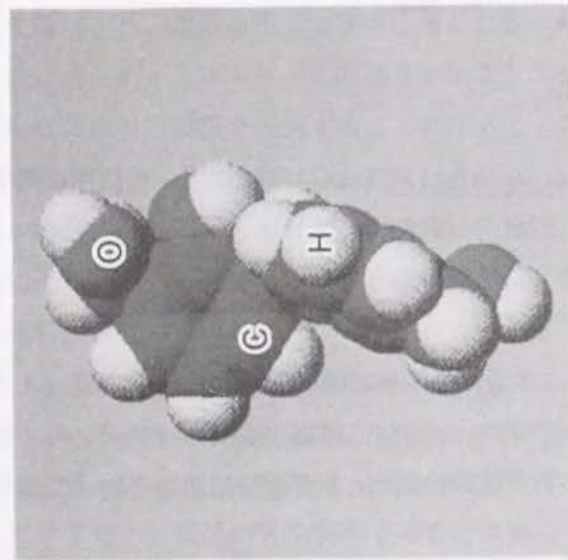
2.1.1 木材試料

試験片には、スギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 辺材を用いた。その気乾比重および平均年輪幅は、0.36および1.70mmであった。

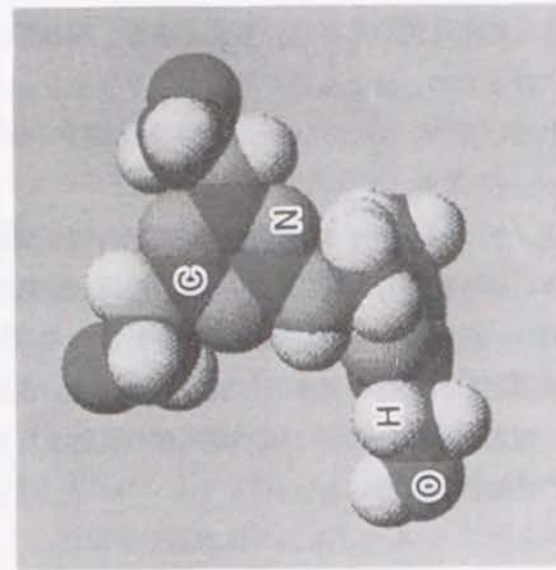
2.1.2 樹脂試料

樹脂試料として、メラミン-ホルムアルデヒド初期付加縮合生成物 (メラミン樹脂) とフェノール-ホルムアルデヒド初期付加縮合生成物 (フェノール樹脂) を用いた。コンピュータ・グラフィックスによる両樹脂初期縮合物 (二量体) の分子模型を図4-1に示す。

メラミン樹脂については、実験室で以下のように、メチル化メチロールメラミンを調製した。メラミン1モルに対し、ホルムアルデヒド3モルをメチルアルコール中で付加反応させた。これに75℃で60分間を要した。その後、さらにメチルアルコールを加え、塩酸触媒下でメチロール基のエーテル化を促進させ、次いで、



フェノール樹脂初期縮合物



メラミン樹脂初期縮合物

図4-1 コンピュータグラフィックスによるメラミン樹脂およびフェノール樹脂初期縮合物の分子模型

これを10%カセイソーダ水溶液で中和した後、減圧下で過剰のメチルアルコールを留去して、メラミン樹脂初期縮合物を得た。得られた樹脂試料の数平均分子量は380であった。メチロール基の71%がエーテル化されており、残存するメチルアルコールは重量比で3.8%、未反応のホルムアルデヒド含量は0.9%であった。35%水溶液の粘度およびpHは、それぞれ10cPs、9.21であった。これを重量比で、0.5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25%に蒸留水で希釈して樹脂含浸処理に供した。一部の実験では、メラミンとホルムアルデヒドのモル比を1:2および1:4とした樹脂を調製し、また、モル比が1:3の樹脂については分子量に変化を与え、含浸用メラミン樹脂初期縮合物のメチロール基の数および分子量が含浸処理材の物性に及ぼす影響について調べた。

フェノール樹脂初期縮合物は、群栄化学工業(株)製の市販品(PL-3725、54%水溶液)を用いた。数平均分子量は約200、比重および粘度は、25℃でそれぞれ1.15および2.4cPs、ゲル化時間は、140℃で8~9分であった。これを重量比で、2, 5, 10, 15, 20, 25%に希釈して樹脂含浸処理に供した。

2.2 寸法安定性試験

試験片寸法は、5mm(繊維方向)×30mm(放射方向)×25mm(接線方向)であり、各条件について5個の試験片を用いた。気乾状態の試験片を各濃度に希釈したメラミンおよびフェノール樹脂初期縮合物水溶液中に浸漬して、1時間減圧した後、常圧に戻して6日間溶液中に放置し、試験片に樹脂水溶液を含浸した。試験片を風乾した後、120~180℃にセットした温風乾燥器中で、1時間樹脂の硬化を行った。風乾の際に、樹脂水溶液が重力によって遍在することを避けるため、乾燥に至るまでの間、試験片の設置方向を頻繁に変化させた。

処理前後の各全乾状態における重量変化から重量増加率(WPG)、体積変化からバルキング効果(BE)を第2章で示した式2-1、式2-2に従って計算した。抗膨潤能(ASE)は、処理前後の吸水による体積膨潤率から、式2-3によって計算した。処理前後の20℃、60%RH(10日間以上調湿)における平衡含水率から、式4-1によって抗吸湿能(MEE)を計算した。

$$MEE = \left(\frac{MC_N - MC_T}{MC_N} \right) \times 100 (\%) \quad (4-5)$$

ここに、 MC_N は無処理時、 MC_T は処理材の含水率を示す。

乾燥、吸水および煮沸繰り返し試験を行った。吸水試験片は、20℃の水中に浸漬して、1時間減圧した後、常圧に戻し5時間水中に放置して得た。乾燥試験片は、風乾の後、40℃で20時間、105℃で4時間、乾燥器中で熱風乾燥して得た。煮沸試験片は、吸水試験片を1時間煮沸して得た。これら一連の操作を所定回数繰り返し、WPG、BE、ASEの変化を調べた。

2.3 水分・熱回復試験

試験片寸法は、30(繊維方向)mm×20(放射方向)mm×30(接線方向)mmであった。熱水抽出した試験片を全乾状態とし、放射方向寸法を測定した後、各濃度に希釈した樹脂水溶液中に浸漬した。1時間減圧した後、常圧に戻して6日間溶液中に放置し、試験片に樹脂水溶液を含浸した。樹脂水溶液で飽和状態の試験片にマイクロ波(出力:2.4kW、周波数:2450MHz)を1~2分間照射した後、直ちに熱板温度を120、140、160、180℃に設定したホットプレス機(熱板寸法:30×30cm)を用いて放射方向に圧縮し、30、60、120、240、480分間熱板中に放置して、試験片の圧縮とメラミン樹脂の硬化を行った。圧縮セット量は、金属製のディスタンスピースを用いて、0~60%に調整した。ここで、圧縮セット量0%とは、圧縮変形を与えず、熱板中で乾燥を行った試験片である。

セット材から繊維方向に4mmの木口試験片を4個ずつ採取し回復試験を行った。吸水試験片は、20℃の水中に浸漬して、1時間減圧した後、常圧に戻し5時間水中に放置して得た。乾燥、吸水、煮沸試験片は、寸法安定性測定用試験片と同様の方法で行った。乾燥、吸水および煮沸繰り返し試験は、乾燥、吸水を7回、続いて煮沸、乾燥を4回繰り返し行って行った。一部の試験片では、圧縮変形の回復に及ばず温度の影響を調べるため、吸水した試験片を20℃の水中に浸漬して、水温を10℃ずつ昇温させて、回復度の変化を調べた。この場合、各温度での放射方向の飽水状態における寸法を回復後の寸法として回復度を求めた。圧縮セット量および回復度は第1章の式1-3および式1-6によって計算した。

2.4 曲げ強度試験

試験片寸法は、160mm(繊維方向)×10mm(放射方向)×2.5mm(接線方向)であった。2.2と同様の方法で調製した樹脂含浸処理材および樹脂含浸セット材を20℃、相対湿度65%の雰囲気下で、2点支持中央集中荷重方式によって曲げ試験を行い、曲げヤング率と曲げ強度を求めた。クロスヘッド速度は10mm/min、スパン長は100mmであった。試験片数は各条件について5個であった。

2.5 表面物性

試験片寸法は、16mm(放射方向)×100mm(繊維方向)×100mm(接線方向)であった。2.3と同様の方法で、樹脂含浸試験片および樹脂含浸圧縮セット試験片を調製し、それらを20℃、相対湿度65%の雰囲気下で調湿した後、第1章と同様の方法で摩耗性試験と表面硬さ試験を行った。

2.6 処理による材色の変化と耐光性

試験片寸法は、20mm(繊維方向)×20mm(放射方向)×5mm(接線方向)であった。2.2と同様の方法で樹脂含浸試験片を調製した。処理による材色の変化を測定した後、フェードメーター(アトラス社製、CI65XW)を用いて、JIS Z8722に従いサンシャインカーボンアーク光(50V、60A)を80時間連続照射し、材色の経時変化を調べた。材色の測定は、分光色差計(ミノルタカメラ(株)製、CM-1000)を用いて行った。受光口径は10mmで、試験片個数は各条件について3個であった。

3. 結果と考察

3.1 寸法安定性^{1,2)}

3.1.1 樹脂含浸処理と寸法安定性

木材を溶液で処理する場合、液体の浸透性を促進するために、加圧、減圧注入法などが一般に用いられる。メラミン樹脂を調製する際に付加したアルコールの一部は、メチロール基と縮合反応してアルコールエーテルとなっているが、その

ほとんどは未反応の状態に残存する。樹脂溶液がアルコールを大量に含むと、減圧時に沸点降下を生じて揮発するため、減圧状態が保たれない。また、このことによって水溶液の濃度が上昇すると、樹脂固形分が結晶として析出したり、水溶液の粘度が高くなるなど、木材中への樹脂水溶液注入に支障が生じる。そこで、本実験では、含浸処理前に樹脂溶液のアルコールを留去することを試みた。その結果、全ての濃度で、良好に樹脂溶液を木材中に減圧注入することができた。また、試験片を6日間浸漬した後の樹脂水溶液は、若干白濁したが、固形分の析出はほとんど認められなかった。

重量増加率(WPG)、バルキング効果(BE)、抗膨潤能(ASE)とメラミン樹脂水溶液濃度の関係を図4-2に○で示す。メラミン樹脂含浸処理によるWPGは、水溶液濃度の増加に従いほぼ直線的に増加し、25%水溶液の処理では約60%である。濃度によって水溶液の粘度が変わるため、木材中への樹脂溶液の含浸速度には若干の差が生じる。しかし、重量増加は、全ての濃度で6日間以内に平衡に達することが確認されている。メラミン樹脂含浸処理によるBEは、低濃度の処理で急激に増加する。濃度が増すに従いBEの増加はゆるやかとなり、水溶液濃度15%程度ではほぼ平衡に達し、25%水溶液処理におけるBEは約5%である。細胞内腔表面に堆積される樹脂固形分の寄与が大きいWPGに対し、BEは樹脂固形分が木材細胞壁内で硬化し固定した量を示す。したがって、細胞壁中への樹脂固形分の拡散量には限度があり、細胞壁の修飾を目的とする処理では、水溶液濃度を必要以上に高くすることは無意味である。ASEは、水溶液濃度10%程度までの処理で急激に上昇し、その後の増加はゆるやかとなり、水溶液濃度15%程度からほぼ平衡に達する。25%水溶液で処理した試験片のASEは約45%である。フェノール樹脂含浸処理材のWPG、BE、ASEを図4-2に△で示す。WPGは、水溶液濃度の増加に従いほぼ直線的に増加し、メラミン樹脂処理に比べ若干高い値を示す。同濃度の水溶液処理におけるメラミン樹脂処理に比べ、フェノール樹脂処理では約2倍のBEが得られている。また、フェノール樹脂処理の場合、15~25%水溶液の処理で60~70%程度のASEが得られるが、これに比べると、メラミン樹脂処理による寸法安定効果は低い。

メラミン樹脂(下図)およびフェノール樹脂(上図)水溶液を木材中に含浸させた時の体積膨潤率を図4-3にそれぞれ示す。フェノール樹脂水溶液による木材

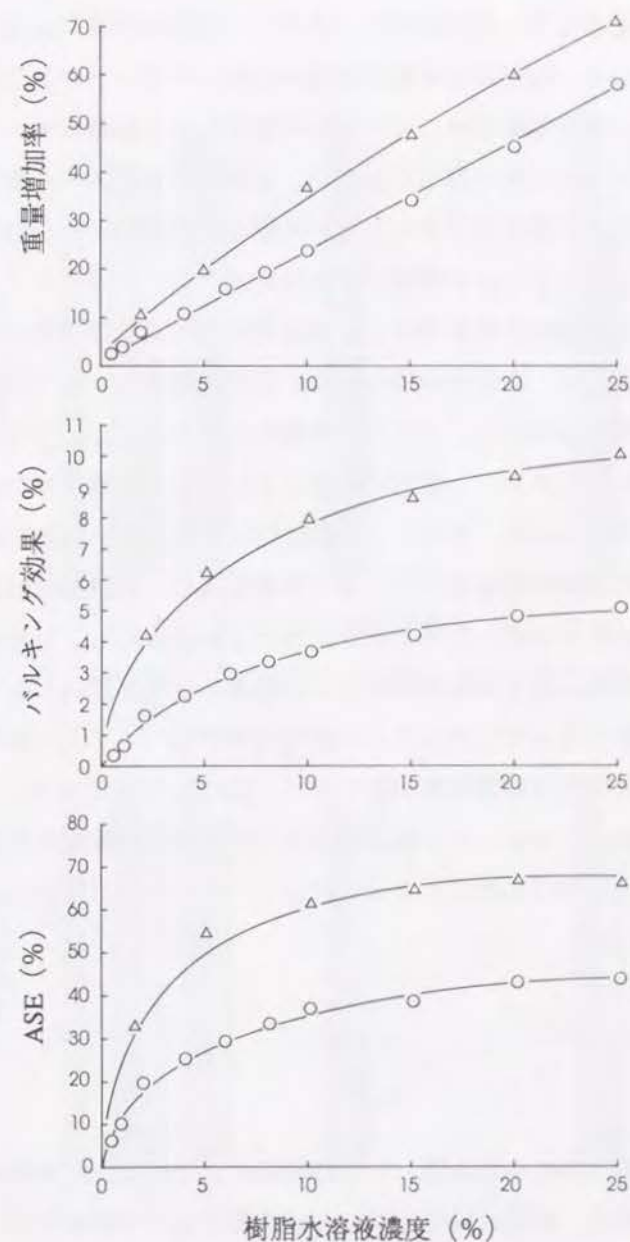


図4-2 メラミン樹脂(○)およびフェノール樹脂(△)含浸処理材の重量増加率、バルキング効果、ASEと処理水溶液濃度の関係

木材の体積膨潤率は、水だけのそれよりも大きい。また、この現象は水溶液濃度の増加に従い顕著となる。これに対し、メラミン樹脂水溶液による体積膨潤率は、水溶液濃度によらず、水だけのそれにほぼ等しい。リグニンは、三次元網目状高分子で、一般的に疎水性を示す。リグニンの水分による膨潤はセルロースの非晶領域やヘミセルロースに比べ著しく小さい。しかし、フェノール樹脂は、その構造がリグニンの構造と類似しており、互いの親和性が高い。そのため、フェノール樹脂は、水以上にリグニンを膨潤すると推定される。後述するフェノール樹脂処理材の吸水による換算体積膨潤率が、無処理材の体積膨潤率を上回ることからも、フェノール樹脂が、水分子の侵入しない部位に侵入し、固定されていることは明かである。それに対して、メラミン樹脂水溶液ではこのような現象が認められない。したがって、メラミン樹脂は、単に水によって膨潤された部位に拡散したにすぎないと考えられる。また、本実験に用いたメラミン樹脂初期縮合物は、フェノール樹脂初期縮合物に比べて、分子量が大きく、官能基の数が多いため、木材細胞壁内へ拡散する際の立体障害が大きいと推察される。したがって、水分子が侵入し得る部位における樹脂固形分の拡散量にも差が現れたものと考えられる。これらのことによって、フェノール樹脂処理では、メラミン樹脂処理に比べ、細胞壁内での樹脂固形分の固定量が多くなり、高いBEが得られる。

メラミン樹脂およびフェノール樹脂処理材の処理前の全乾寸法を基準とし換算体積膨潤率(VI_R 、図中C)を次式によって計算し、バルキング効果(B)とともに、図4-3にそれぞれ示す。

$$VI_R = \frac{V_2 - V_1}{V_0} \times 100 (\%) \quad (4-6)$$

ここに、 V_0 は処理前の全乾体積、 V_1 は処理後の全乾体積、 V_2 は処理後の飽水体積を示す。この場合、体積は放射方向および接線方向の寸法変化から概算した。

メラミン樹脂処理材の吸水による VI_R と樹脂処理によるバルキング効果との和は、無処理材の吸水による体積膨潤率とほぼ等しい。木材成分間に架橋を形成して寸法安定効果を付与する処理では、 VI_R が無処理材の体積膨潤率に比べて小さくなる。すなわち、メラミン樹脂処理によって木材成分間に形成される架橋結合

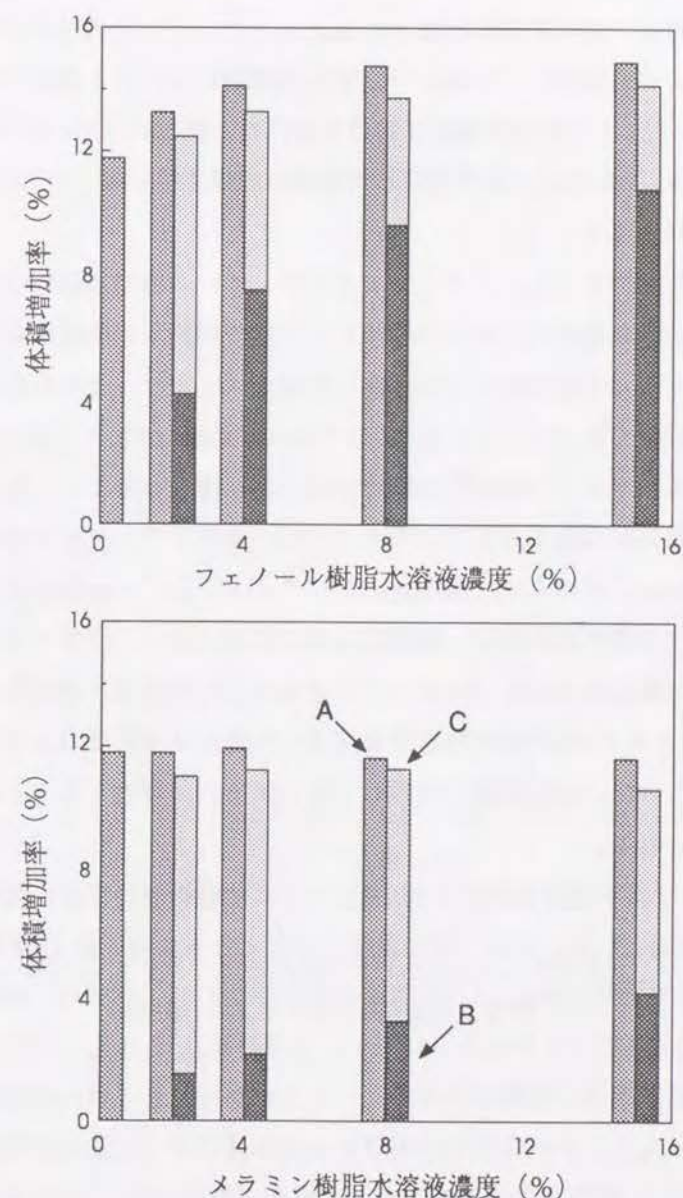


図4-3 メラミン樹脂(下図)およびフェノール樹脂(上図)水溶液注入後の飽水状態(A)、樹脂硬化後の全乾状態(B)、飽水状態(C)の処理前全乾寸法に対する体積変化

が、吸水による膨潤を抑制する効果は少ないと考えられる。後述するメラミン樹脂処理によって木材の吸湿性が低下しないことは、この説明を支持する。秋津ら¹⁰⁾は、木材成分間に架橋が形成されるホルムアルデヒド処理材の吸湿性が著しく低下することを確認している。フェノール樹脂についても同様である。また、図4-2に示したメラミン樹脂処理材におけるASE(Y)とBE(X)の間には、高い相関関係が認められる。両者を直線で回帰した場合の回帰直線式は、 $Y=7.7X+2.57$ で、相関係数は0.99となる。

以上の結果を総合すると、メラミンおよびフェノール樹脂初期縮合物処理による寸法安定性発現の機構は、木材が膨潤した状態で樹脂が細胞壁中に拡散し、熱重合することによって細胞壁内にかさ高い樹脂のネットワークを形成して存在し、これが木材の収縮を妨げることによる“バルキング効果”がその大部分を占めていると考えられる。フェノール樹脂処理では高いBEが得られるため、これに伴って高い寸法安定効果が発現するものと考えられる。先に、フェノール樹脂による木材成分の膨潤には、水によって膨潤されないリグニン分子の膨潤を含むと述べた。木材の横方向への最大膨潤量は、細胞壁S1層の拘束によって決定される。したがって、リグニン部位におけるバルキング効果も寸法安定効果に寄与すると判断される。両樹脂とも、 VI_R が樹脂水溶液を注入した際の体積膨潤率よりもわずかに低下するが、これは、樹脂が縮合反応して硬化する際に収縮することが主な原因であると考えられる。

図4-4は、メラミン樹脂処理材のBE、ASEに及ぼす樹脂硬化温度の影響を示す。硬化時間は1時間とした。BEは、硬化温度の上昇とともに若干減少傾向に、また、ASEは、若干増加傾向にある。120℃で硬化した場合のBE、ASEが21.1%、2.4%であるのに対して、180℃でのそれらは28.0、2.11である。しかし、これらの値は、第3章で述べた熱処理の効果にほぼ等しい。したがって、これらは樹脂含浸処理による効果ではなく、木材実質の熱処理による体積収縮と寸法安定性付与効果によるものであり、樹脂硬化温度がメラミン樹脂処理材のBE、ASEに直接及ぼす影響は無いと判断される。

図4-5に、官能基の数および分子量の違いがBE、ASEに及ぼす影響を示す。メラミンは3個のアミノ基を有し、ホルムアルデヒドと反応して最大6個のメチロール基を形成することができる。一般に、メチロール基の数が多いほど、硬化後の樹

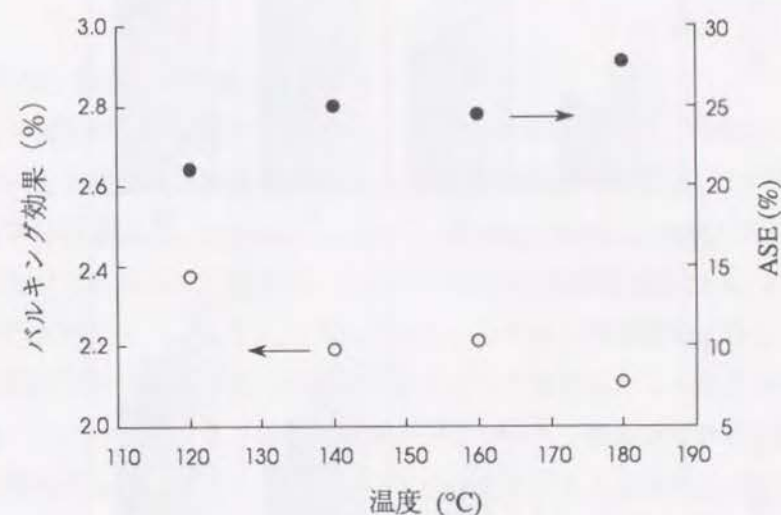


図4-4 メラミン樹脂含浸処理材のバルキング効果(○)およびASE(●)に及ぼす樹脂硬化温度の影響

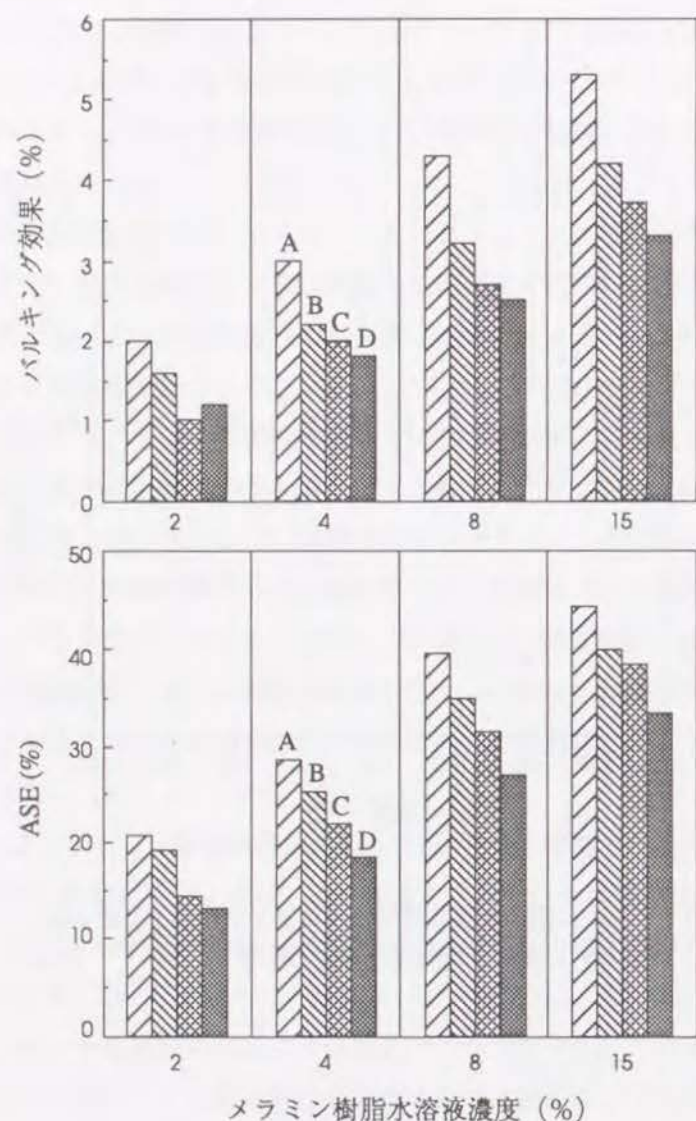


図4-5 メラミン樹脂含浸処理材のバルキング効果(上図)およびASE(下図)に及ぼす樹脂組成の影響

注) モル比(メラミン/ホルムアルデヒド)、分子量は、それぞれAが1/2、330、Bが1/3、380、Cが1/4、410、Dが1/3、510

脂の架橋密度が高くなるが、樹脂の安定性が低下する¹¹⁾。A、B、Cは、それぞれ、ジー、トリ、テトラメチロールメラミンで、数平均分子量がそれぞれ330、380、410の樹脂で調製した試験片を示す。Dは、トリメチロールメラミンで、数平均分子量が510の樹脂での結果を示す。図から、各水溶液濃度の処理とも、ジーメチロールメラミン処理でのBEおよびASEが最も高い値を示す。側鎖の数が増えると、それに伴って初期縮合物の分子量が増加する。それぞれの樹脂の分子量と得られるBEおよびASEの間に高い相関が認められる。すなわち、側鎖の数が少なく、分子量が小さい樹脂の方が、木材細胞壁中への樹脂固形分の拡散が容易に行われ、これによって、BEおよびASEが高くなったものと推定される。

3.1.2 乾燥、吸水、煮沸繰り返しによる寸法変化

メラミン樹脂初期縮合物含浸試験片について、乾燥(D0~D9)、吸水(W1~W5)、煮沸(B1~B4)を繰り返した場合のBEとASEの変化を図4-6および図4-7に示す。図中、□は水溶液濃度2%、▽は4%、○は8%、△は15%で処理した試験片を示す。D0からD1にかけてBEは大きく低下し、D1におけるBEは、水溶液濃度2、4、8、15%処理で、それぞれ0.9、1.6、2.6、3.4%となる。これは、細胞壁中に存在していた未縮合の樹脂固形分が第1回目の吸水処理によって溶脱したことによるものと考えられる。この外、メラミン樹脂水溶液が若干アルカリ性を示すため、樹脂硬化の際の加熱処理によって、ヘミセルロースをはじめとする木材成分の一部が分解され、これらが吸水処理で溶脱したこともその理由と考えられる。その後、BEは吸水、乾燥を繰り返している間はほぼ一定値を示す。しかし、煮沸によって再び大きく低下する。また、煮沸、乾燥の繰り返しの伴ってBEの低下は進行する。これは、加熱処理によって細胞壁内で縮合していたメラミン樹脂分子の分解が促進され、低分子化したものから徐々に溶脱されることによるものと推察される。水溶液濃度2、4%で処理した試験片では、それぞれD7、D9で処理前の全乾状態を下回っている。これは、前述した木材成分の溶脱による細胞壁の異常収縮によるものである。煮沸、乾燥を4回繰り返した後のWPGは、水溶液濃度2、4、8、15%で、それぞれ2.5、5.2、13.2、25.7%にまで低下する。

ASEの乾燥、吸水、煮沸繰り返しによる変化は、BEの変化にほぼ等しい。ASEは、第1回目の吸水処理によって大きく低下する。D1でのASEは、水溶液濃度2、4、8、

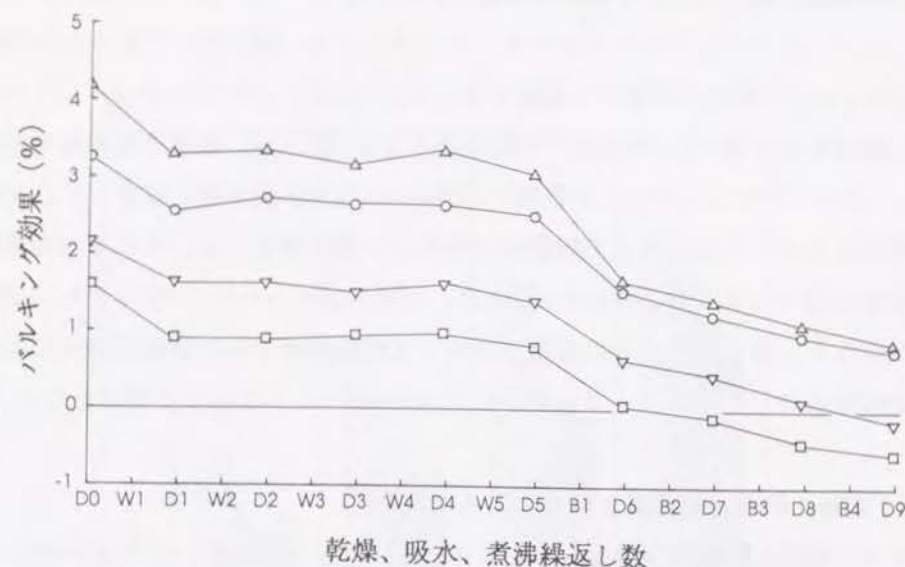


図4-6 メラミン樹脂含浸処理材の乾燥、吸水、煮沸繰り返しによるバルキング効果の変化

注) 処理水溶液濃度は、□が2%、▽が4%、○が8%、△が15%
樹脂の硬化条件は、140℃、1時間

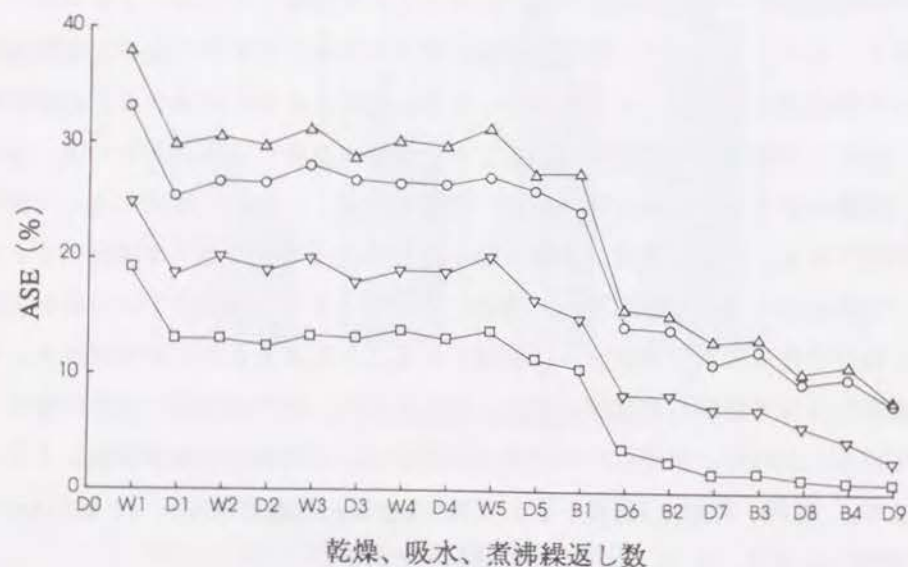


図4-7 メラミン樹脂含浸処理材の乾燥、吸水、煮沸繰り返しによるASEの変化

注) 処理水溶液濃度および樹脂の硬化条件は図4-6に同じ

15%処理で、それぞれ13.0、18.8、25.7、30.3%である。その後、ASEは、吸水、乾燥を繰り返している間は、ほぼ一定値を示すが、煮沸によって著しく低下する。煮沸後のASEは、それぞれ3.8、8.4、14.5、15.9%となる。その後、煮沸、乾燥を繰り返すとASEは徐々に低下し、4回目の煮沸では、それぞれ0.2、2.6、7.8、8.1%にまで低下する。以上のことから、メラミン樹脂処理材は、一回目の水洗によって未反応の樹脂固形分が除去された後は、水分の吸脱着に対する寸法安定性を維持するが、加熱処理を伴う場合、寸法安定性の低下は著しいと判断される。

3.1.3 水分吸着量

図4-8上図の○は、全乾状態の木材に対する、20℃、相対湿度60%における含有水分の重量比から、常法に従って計算した平衡含水率(MC)を示す。MCは水溶液濃度の増加に伴って減少するが、この場合、全乾重量にはメラミン樹脂処理によって導入されたメラミン樹脂固形分による重量増加分が含まれる。したがって、材内の含有水分が同じであっても、重量増加率の大きい方が小さいMCを示すことになる。そこで、処理前試験片の全乾重量を基準にした換算含水率²⁾(MC_R)を次式によって計算し、図4-8に□で示す。

$$MC_R = \frac{W_2 - W_1}{W_0} \times 100 (\%) \quad (4-7)$$

ここに、W₀は処理前の全乾重量、W₁は処理後の全乾重量、W₂は処理後の20℃、相対湿度60%における重量を示す。メラミン樹脂は硬化後ほとんど水分を吸着しないことから、MC_Rは木材実質への水分吸着量を示すことになる。MC_Rは、水溶液濃度25%で処理した試験片でも1%程度しか低下しない。また、メラミン樹脂処理材の吸着等温線の外形は無処理材のそれにほぼ等しく、処理による特異性は認められない。したがって、下図に示すメラミン樹脂処理によるMEEの向上は、あくまで見かけの現象であり、木材が本来有する調湿機能は、メラミン樹脂処理によってほとんど損なわれていない。MC_Rの若干の低下は、樹脂が細胞壁中で三次元のネットワークを形成して硬化するため、これによって水分吸着に寄与する水酸基が物理的にブロックされ、水分の侵入が妨げられたことによるものであろう。

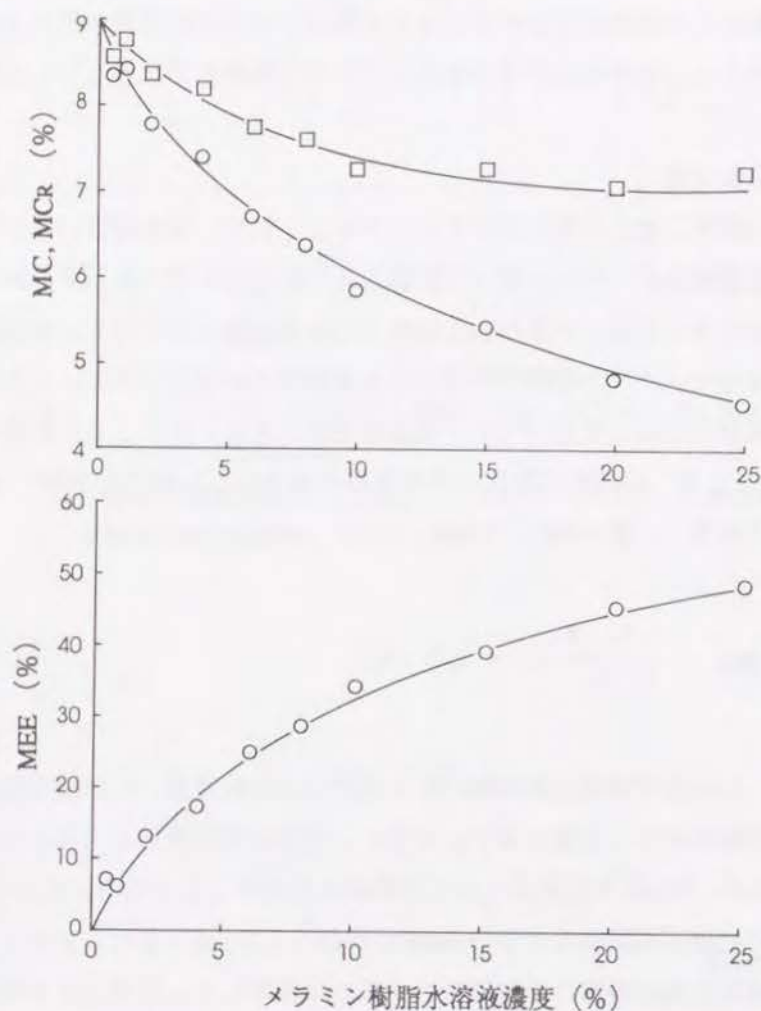


図4-8 メラミン樹脂含浸処理材の平衡含水率(MC)、換算含水率(MC_R)、抗吸湿能(MEE)と処理水溶液濃度の関係
 注) 上図で、○は20℃、60%における平衡含水率、□は換算含水率

3.2 変形の永久固定

3.2.1 水分・熱回復

メラミン樹脂およびフェノール樹脂水溶液を含浸した木材は、両者ともマイクロ波を照射することによって著しく軟化し、容易に圧縮変形を与えることができた。得られた全ての圧縮試験片において、巨視的な破壊は認められなかった。また、年輪幅の変化から圧縮変形はほぼ均一に行われていると判断できた。

図4-9に、各濃度のメラミンおよびフェノール樹脂水溶液によって処理したセット材を、吸水および煮沸によって回復させた場合の回復度と処理水溶液濃度との関係を示す。圧縮セット量はそれぞれ55%および54%であり、圧縮温度および圧縮時間は、それぞれ130℃、1時間および140℃、1時間であった。○は20℃の水を吸水させた場合の、●は吸水後98℃の熱水中で1時間煮沸させた場合の結果を示す。水分のみによる回復処理では、処理水溶液濃度2%で処理した試験片でも回復度は極めて低い。煮沸による回復では、処理水溶液濃度15%程度から変形はほぼ完全に固定されている。煮沸による回復処理では、メラミン樹脂処理によってフェノール樹脂処理とほぼ同等の回復抑制効果が得られた。水分だけによる回復では、フェノール樹脂処理よりも高い効果が得られた。

図4-10に、メラミン樹脂処理セット材の吸水および煮沸による回復度と圧縮温度および時間の影響を示す。メラミン樹脂処理水溶液濃度は4%で、セット量は54%であった。吸水による回復では、圧縮温度、時間の影響を受けず、変形はほぼ完全に固定されている。煮沸による回復では、試験片を1時間圧縮する場合、処理温度が高い方が回復度が低下する。図中▲プロットは、メラミン樹脂処理せずに加熱処理だけによる変形固定の効果を調べたものであるが、これから判断して、メラミン樹脂処理材の高温圧縮による回復度の低下は、熱処理との複合効果であろう。また、180℃までの範囲では、メラミン樹脂の分解は生じていないと推察される。140℃で圧縮した圧縮試験片は、30～480分の範囲では、圧縮時間によらずほぼ一定の回復度を示す。

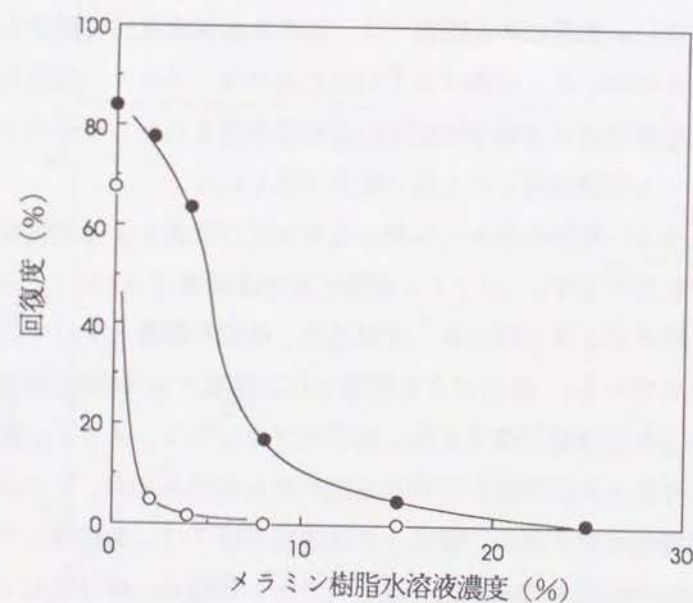
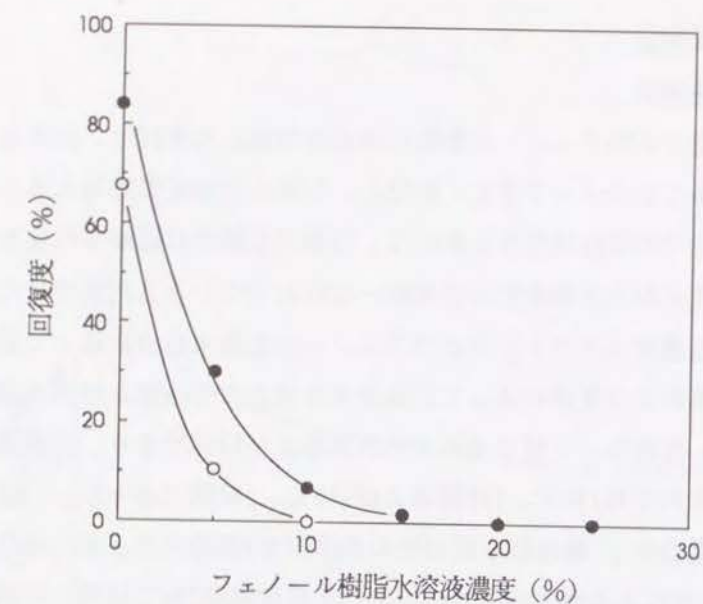


図4-9 メラミン樹脂(下図)およびフェノール樹脂(上図)含浸処理圧縮木材の吸水(○)、煮沸(●)による回復
 注) 圧縮セット量は54%、硬化温度はそれぞれ130、140℃、硬化時間はともに1時間

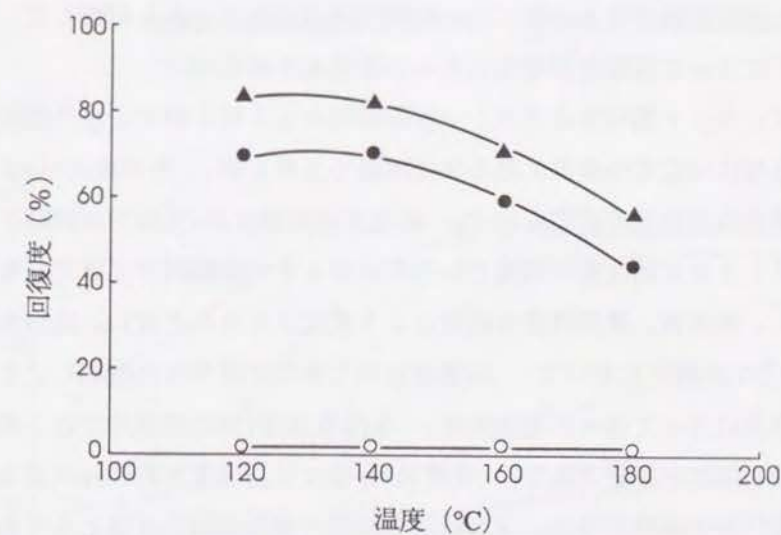
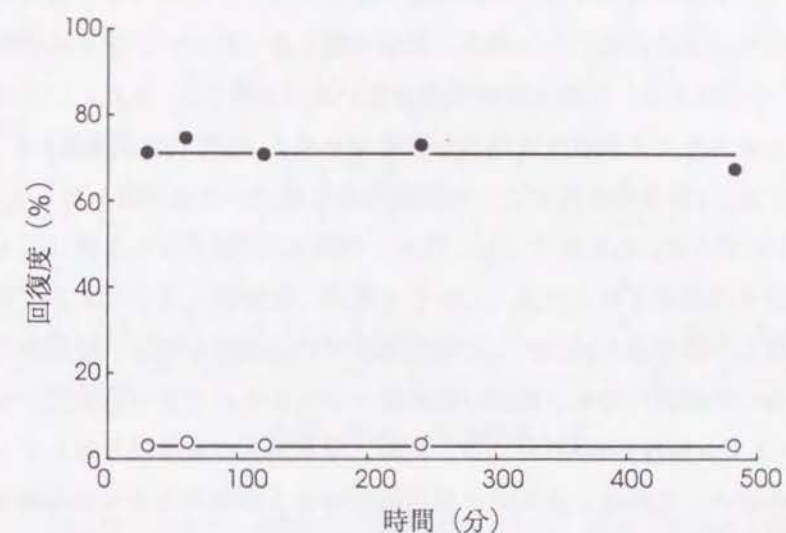


図4-10 メラミン樹脂含浸圧縮試験片の吸水(○)および煮沸(●)回復に及ぼす硬化時間(上図)、温度(下図)の影響
 注) 処理水溶液濃度は4%、圧縮セット量は54%、上図で硬化温度は140℃、下図で硬化時間は1時間、▲は水溶液濃度0%

3.2.2 乾燥、吸水、煮沸繰り返しによる変形の回復

図4-11に、メラミン樹脂処理セット材について、乾燥(D₀~D₁₁)、吸水(W₁~W₈)、煮沸(B₁~B₄)を繰り返した場合の回復度の変化を示す。圧縮セット量は54%であった。各処理水溶液濃度とも、吸水、乾燥の繰り返しのに伴い、徐々に回復度が増加する。その程度は、処理水溶液濃度が低いほど大きい。また、いずれの水溶液濃度でも煮沸による回復度の増大が顕著である。処理水溶液濃度が0, 2, 4%の試験片では、1回目の煮沸によって回復可能な成分がほぼ回復してしまう。水溶液濃度8%で処理した試験片では、吸水、乾燥を7回繰り返した後(D₇)も圧縮変形はほぼ完全に固定されている。しかし、煮沸、乾燥繰り返しのによって、変形は大きく回復し、繰り返し4回後(D₁₁)の回復度は40%程度となる。処理水溶液濃度25%で処理した試験片でも、煮沸、乾燥繰り返しのによって若干回復度が増加する。

先に、メラミン樹脂処理材のASEは、乾燥、吸水および煮沸繰り返しのによって低下することを述べ、これは、未反応の樹脂固形分および煮沸によって分解された樹脂固形分が徐々に溶脱するためと判断した。後述するが、処理材に与えられる寸法安定性と回復抑制効果との間に高い相関関係があることから判断して、寸法安定性の低下に伴って回復度が増加したものと考えられる。

図4-12は、セット量54%のメラミン樹脂処理セット材に20℃の水を強制注入した後、30分毎に10℃ずつ煮沸に至るまで水温を上昇させ、その後300分まで連続煮沸した場合の回復度の変化を示す。処理水溶液濃度が4%以下の試験片では、温度の上昇とともに回復度が増加し、煮沸に至るまでの範囲で回復可能な成分がほぼ回復し、その後、煮沸時間の経過による変化はほとんどない。処理水溶液濃度が8%以上の試験片において、回復度は90℃までは緩やかに増加し、さらに煮沸時間の経過に伴って徐々に増加する。水溶液濃度8%の試験片では、煮沸開始後の回復度の増加が顕著であり、煮沸300分後には回復度が約60%に至る。処理水溶液濃度25%の試験片では、300時間煮沸後も変形の回復はほとんど認められない。煮沸に至るまでの10℃毎の回復度の変化を図4-13に示す。各水溶液濃度での回復度の変化のピークは、無処理材で50~60℃、2%で70~80℃、4%で80~90℃、8%および15%で90℃~煮沸の間に認められ、処理水溶液濃度が増すに従い高温度側に移行することが分かる。

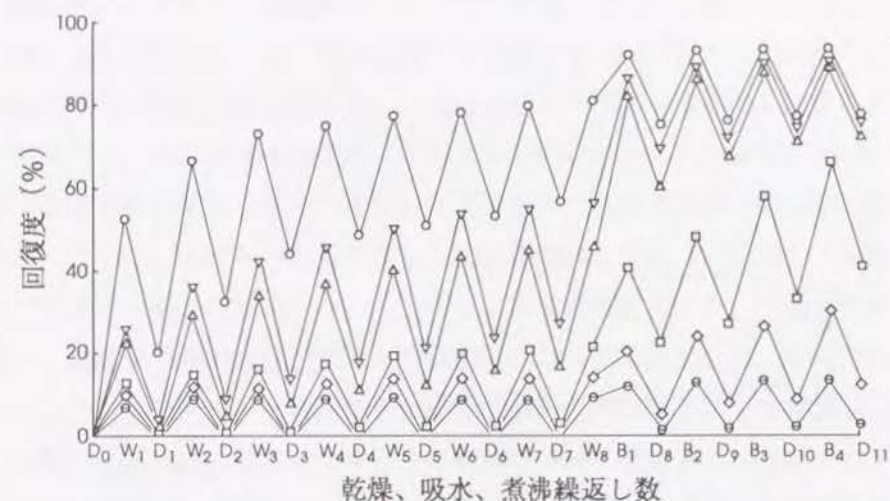


図4-11 メラミン樹脂含浸圧縮試験片の乾燥、吸水、煮沸による回復

注) 圧縮セット量は54%、硬化温度は140℃、硬化時間は1時間、処理水溶液濃度は、○が0%、▽が2%、△が4%、□が8%、◇が15%、⊙が25%

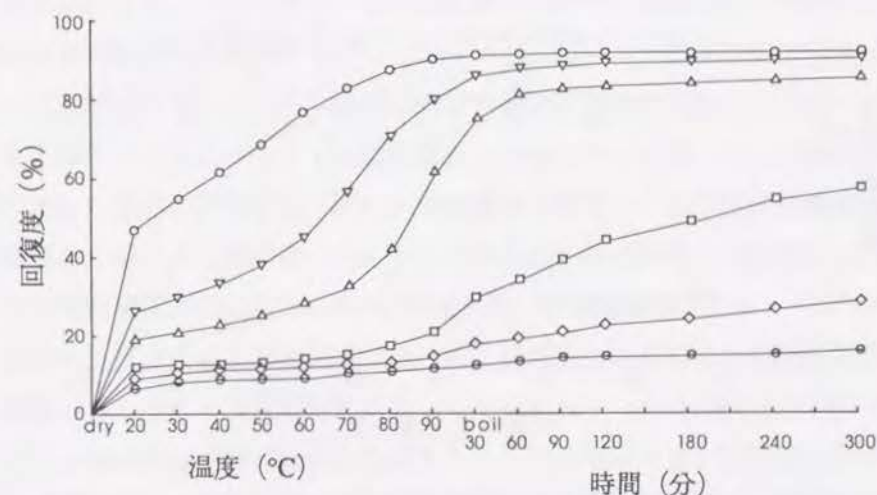


図4-12 メラミン樹脂含浸圧縮試験片の回復に及ぼす回復処理温度、時間の影響

注) 圧縮セット量、硬化条件、処理水溶液濃度は、図4-11に同じ

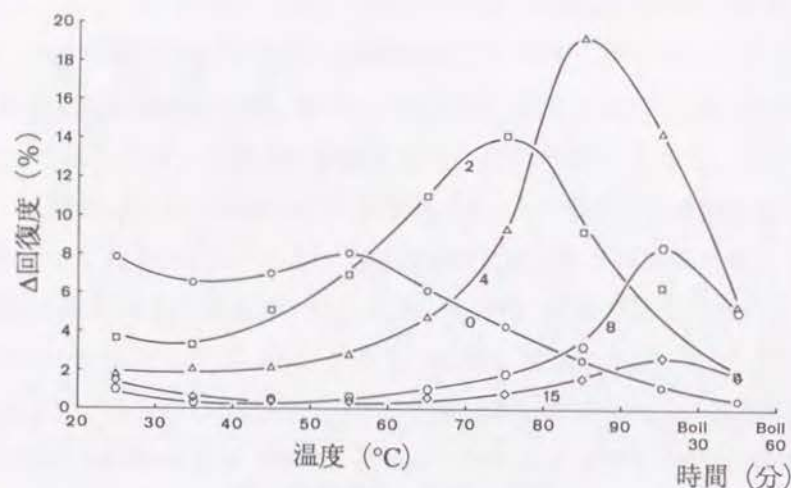


図4-13 メラミン樹脂含浸圧縮試験片の回復に及ぼす温度の影響
注) 圧縮セット量、硬化条件は、図4-11に同じ、
図中の数字は処理水溶液濃度

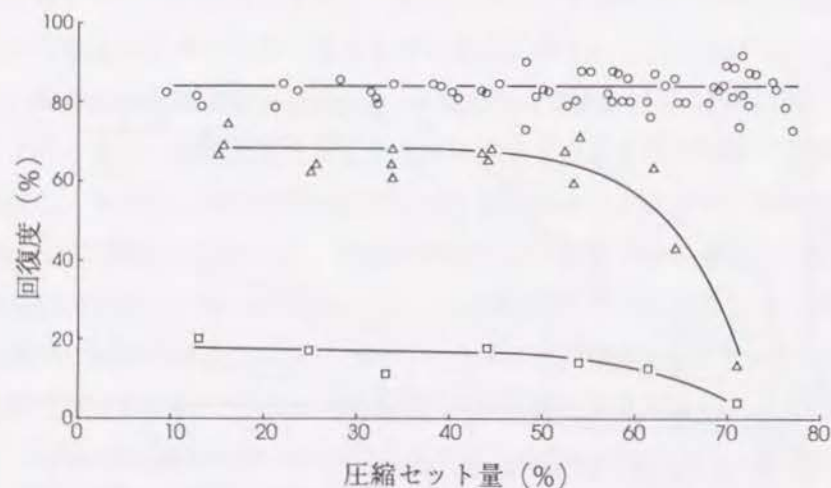


図4-14 メラミン樹脂含浸圧縮試験片の回復度と圧縮セット量の関係
注) 硬化条件、処理水溶液濃度は、図4-11に同じ

3.2.3 永久固定の機構

図4-14に、メラミン樹脂処理セット材を煮沸によって回復させた場合の回復度とセット量の関係を示す。圧縮温度、時間は、それぞれ140℃、1時間であった。○はメラミン樹脂水溶液濃度0%、△は4%、□は8%によって処理した圧縮試験片の結果を示す。単にドラインセットによって固定されていた試験片では、セット量に依存することなくほぼ一定の回復度を示す。回復度の平均値は80.6%である。それに対して、メラミン樹脂処理した試験片では、回復度は、セット量60%付近まではほぼ一定であるが、それ以上では急激に低下する。セット量60%までの範囲で、回復度の平均値は、処理水溶液濃度4、8%でそれぞれ15、68%であった。このことから、メラミン樹脂処理が圧縮試験片の回復を抑制する機構は、圧縮セット量が60%までの範囲とそれ以上の範囲に分けて考えるのが妥当であると判断される。第1章、図1-1で、木材を放射方向に圧縮する場合の荷重と圧縮セット量の関係を示した際に、変位の増加に対して圧縮セット量60%付近から荷重が急激に上昇し、これは、この付近で細胞が互いに接触し始めるためであると述べた。まず、圧縮セット量が60%程度までの範囲では、変形による細胞壁同士の接触の可能性は極めて少ない。また、低濃度の水溶液で処理する場合、細胞内腔が樹脂固形分で充填されることはない。この範囲では、図4-14に示したように圧縮セット量に依存することなくほぼ一定の回復度を得られ、各処理水溶液濃度ごとに固有の回復抑制効果を発揮する。したがって、圧縮セット量が60%程度までの範囲では、細胞壁実質に与えられる寸法安定効果の変形の回復抑制に大きく寄与していると考えられる。メラミン樹脂処理セット材（セット量：54%）を煮沸によって回復した場合の回復度と、同じ水溶液濃度で処理した木口試験片を吸水によって膨潤した場合の抗膨潤能(ASE)との関係を図4-15に示す。回復度とASEの間にはほぼ直線関係が認められ、ASEの増加に従い回復度は低下する。したがって、圧縮セット量が60%までの範囲では、樹脂処理による変形の回復抑制効果は細胞壁実質に与えられる寸法安定性によって規定され、40%程度のASEが得られる処理で、圧縮変形は完全に固定される。ところが、セット量が60%付近以上になると、変形によって細胞壁同士の接触が始まり、上述の機構に加えて細胞壁同士の接着による回復抑制効果が付与され、回復度が著しく低下すると考えられる。

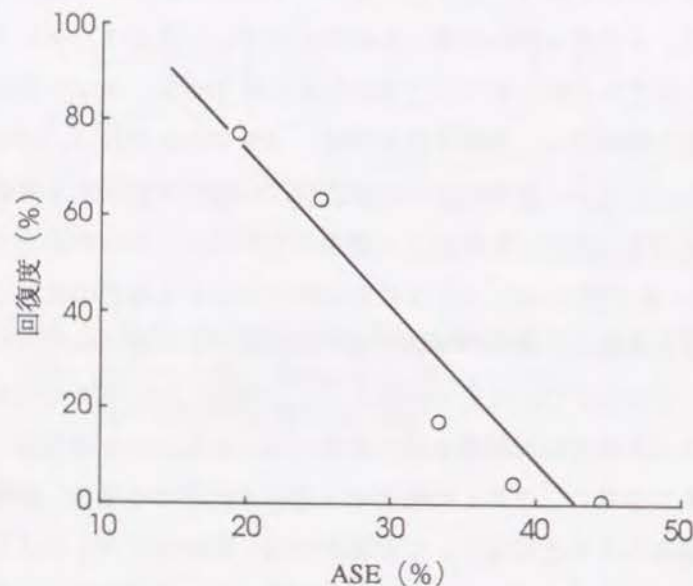


図4-15 メラミン樹脂含浸圧縮試験片の回復度とASEの関係

注) 圧縮セット量は54%、硬化温度は140℃、硬化時間は1時間、回復条件は煮沸1時間、図中の数字は処理水溶液濃度

3.3 処理材の物性

3.3.1 強度的性質

破壊した試験片の引っ張り面における巨視的な破壊形態は、無処理試験片では、繊維が入り組んだようにささくれて折れる鋸歯状破壊であるのに対し、メラミンおよびフェノール樹脂処理ともに、水溶液濃度が増すにつれて、繊維と直角方向に平滑に折れる平滑状破壊へと変化する。すなわち、各処理材は、水溶液濃度の増加に伴って、ねばりの無い、脆弱な材料へと変化する。

図4-16に、メラミン樹脂含浸処理材の曲げヤング率および曲げ強度を示す。無処理材の曲げヤング率および曲げ強度の平均値は、それぞれ $103.1 \times 10^3 \text{ kgf/cm}^2$ 、 908.3 kgf/cm^2 であった。曲げヤング率は、5%までの処理で無処理材のそれよりも低下し、その後、15%程度までは無処理材のそれとほぼ同程度である。その後、曲げヤング率は水溶液濃度の増加に従い増加する。水溶液濃度25%で処理した試験片で10%程度の増加である。含浸される樹脂固形分は、木材細胞壁中のマトリックス部位に堆積する。メラミン樹脂のヤング率は、マトリックス部位のヤング率の2~4倍であるため、メラミン樹脂処理されたマトリックス部位のヤング率は、処理によって水分の影響が若干低下することを考慮しても2~5倍にしか増加しないであろう¹²⁾。したがって、メラミン樹脂処理によって、木材の繊維方向のヤング率に最も大きく影響を与えるミクロフィブリルの単位断面積当たりの量が減少することになり、細胞壁のヤング率は低下する。一方、水溶液濃度が増加すると、細胞内腔に堆積する樹脂固形分が増加し、これによって処理材のヤング率は増加する。したがって、メラミン樹脂処理による繊維方向のヤング率の変化は、細胞壁が処理されることによるヤング率の低下と、細胞内腔に樹脂固形分が充填されることによる増加とが複合した形で現れる。バルキング効果が急激に増加し、細胞壁の処理が進行する水溶液濃度5%程度までは、細胞壁のヤング率の低下が優先となる。その後、細胞壁の処理が平衡に達し、細胞内腔への樹脂固形分の充填が進行するとヤング率は増加する。

曲げ強度の変化は、曲げヤング率のそれに類似している。5%以下の処理では、無処理材のそれよりも一旦低下し、15%程度から増加する。水溶液濃度25%の処理では、曲げ強度が20%程度増加する。

曲げヤング率、曲げ強度の変化は、フェノール樹脂処理材でもほぼ同様の傾向

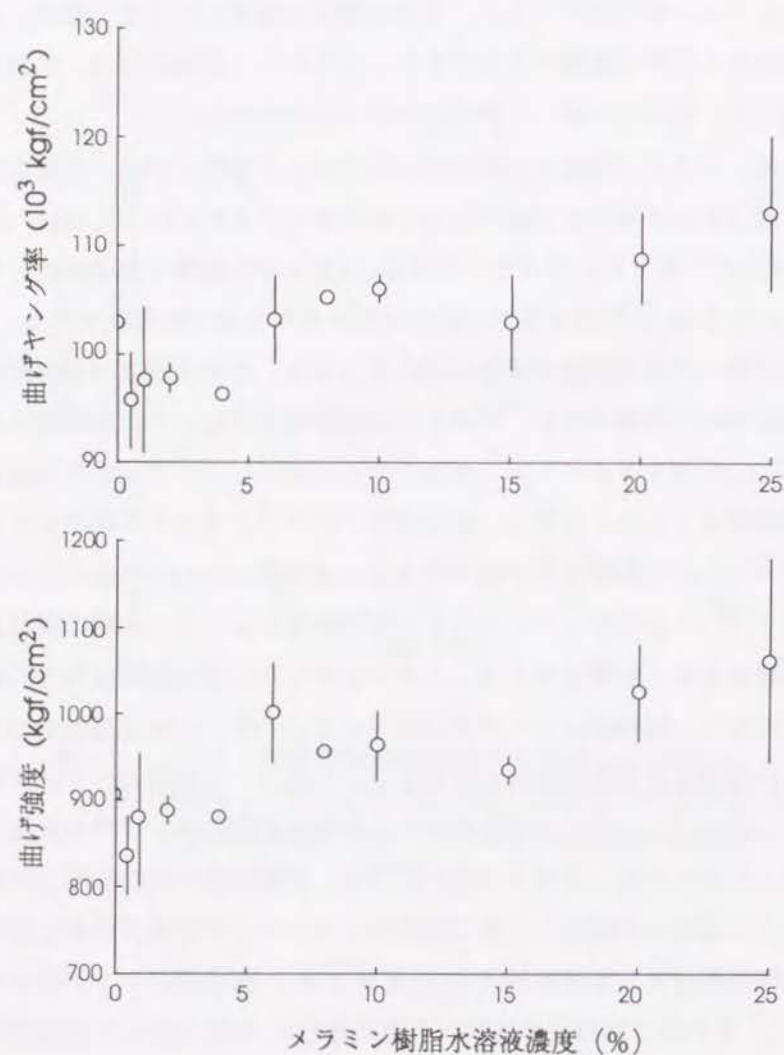


図4-16 メラミン樹脂含浸試験片の曲げヤング率(上図)および曲げ強度(下図)

が認められた。

3.3.2 表面物性

図4-17に、メラミン樹脂処理したスギセツ材の耐摩耗度および表面硬さとメラミン樹脂水溶液濃度の関係を示す。○は圧縮変形を与えていない試験片で、●は圧縮セツ量が60%になるように圧縮した試験片を示し、エラーバーは、測定値の最大および最小値を表している。圧縮セツ量が60%の試験片は、メラミン樹脂処理の影響を受けず、ほぼ60%の耐摩耗度を示す。これは、第1章で述べたように、圧縮セツ量60%の圧密化処理の場合に対応する。これに対して、圧縮変形を受けていない試験片では、耐摩耗性が素材よりも低下している。メラミン樹脂水溶液濃度5~15%で、耐摩耗度は著しく低下し、5%処理によるものが最低で、70%程度低下する。メラミン樹脂は、木材細胞壁を膨潤状態で固定していることが、耐摩耗度を低下させる主な原因として考えられる。水溶液濃度20%から耐摩耗度は上昇し、40%では素材より若干の向上が認められるが、これは、細胞内腔に充填したメラミン樹脂による影響と考えられる。このことから、低濃度のメラミン樹脂で処理した木材は、激しい摩耗が予想される重歩行用の床材には適さないことが示唆された。

表面硬さは、水溶液濃度の増加に従いほぼ直線的に増加し、25%水溶液の処理で、無処理材に比べ約2.1倍となる。マトリックス部位に堆積した樹脂固形分は、横方向の圧縮に対する剛性を増加させる。また、内腔に堆積する樹脂固形分は、圧入強度を増加させることなどが、表面硬さ向上の理由として考えられる。フェノール樹脂処理材についてもほぼ同様の傾向が得られた。

3.4 処理による材色の変化と耐光性

図4-18に、メラミン樹脂およびフェノール樹脂水溶液を注入した試験片、また、それらを硬化反応した試験片での明度(L*)と処理水溶液濃度との関係を示す。フェノール樹脂処理の場合、注入処理するだけで試験片はかなり暗色化し、水溶液濃度が高くなるに従い、その傾向は大きくなる。また、これを硬化反応すると、明度はさらに低くなり、低下の割合は水溶液濃度が増すに従い大きくなる。一方、メラミン樹脂処理の場合、水溶液の注入処理によって、濃度の増加に従い試験片

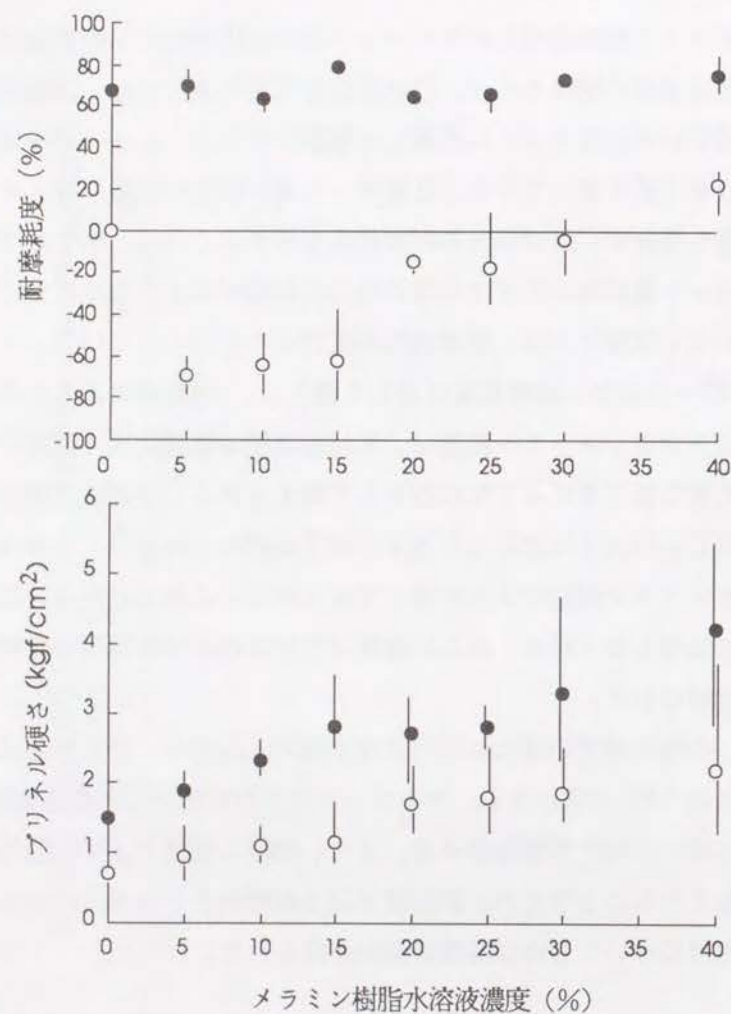


図4-17 メラミン樹脂含浸試験片の耐摩耗度(上図)およびブリネル硬さ(下図)
 注) ●は圧縮セット量60%に圧縮変形した試験片、
 ○は圧縮していない試験片

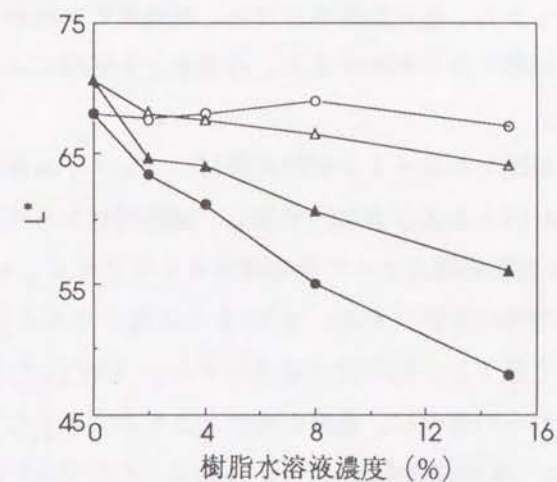


図4-18 メラミン樹脂(△、○)およびフェノール樹脂(▲、●)処理による
 明度(L^*)の変化
 注) △、▲は樹脂水溶液を注入後、○、●は樹脂硬化後

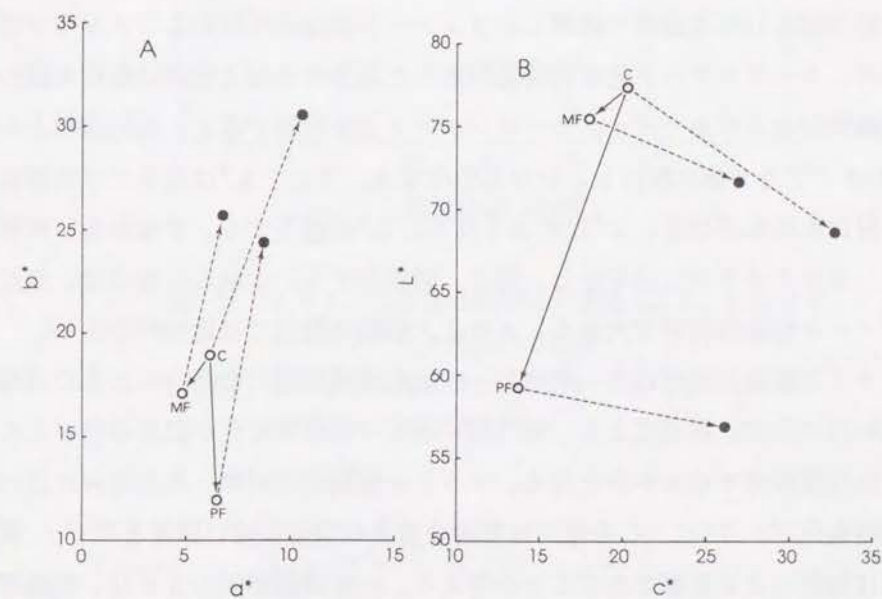


図4-19 メラミン樹脂(MF)およびフェノール樹脂(PF)含浸処理材の
 色相(A)と色調(B)、およびカーボンアーク光80時間照射
 によるこれらの変化

は若干暗色化する。しかし、硬化反応を行うと、高濃度の処理材で若干明度が大きくなり、硬化後の試験片から判断すると、各濃度とも処理による明度変化はほとんど認められない。

水溶液濃度15%で処理したメラミン樹脂処理材、フェノール樹脂処理材の色相と色調をそれぞれ図4-19 AおよびBに○で示し、無処理材からの変化を実線矢印で示す。フェノール樹脂処理によって色相は大きく変化する。 b^* は大きくマイナス側に移行し、処理材は青色化する。 a^* の変化は微小である。色調の変化も大きく、明度が著しく低下し、処理材は暗色化する。彩度(c^*)は低下し、処理材は灰色化する。これらの変化は、濃度の増加とともに大きくなり、無処理材に対する色差(ΔE)は、水溶液濃度2、4、8、15%で、それぞれ6.3、7.4、13.0、19.8である。一方、メラミン樹脂処理によるこれらの変化は、フェノール樹脂処理に比べて極めて少ない。無処理材に対する ΔE は、水溶液濃度2、4、8、15%で、それぞれ、2.5、2.5、2.7、2.9である。木材中に一旦水を注入し、加熱乾燥することによって、材は若干暗色化し、 ΔE は1.3となるので、メラミン樹脂処理による材色変化は、極めてわずかである。

無処理材と15%水溶液で処理したフェノール樹脂処理材およびメラミン樹脂処理材に、カーボンアーク光を80時間照射した場合の色相と色調の変化を図4-19中に破線矢印および●で示す。カーボンアーク光を照射すると、各処理材とも、 b^* が大きくプラス側に移行し、材は黄色化する。また、 a^* は若干プラス側に移行し、材は赤味を帯びる。 c^* は大きくなり、 L^* は低下する。すなわち、照射後の材は、よりあざやかな色を呈し、若干、暗色化する。これらの変化は、無処理材、フェノール樹脂処理材で大きく、メラミン樹脂処理材では比較的小さい。

メラミン樹脂処理材にカーボンアーク光を連続照射した場合の ΔE の経時変化を図4-20に示す。各濃度とも、短時間に ΔE の急激な変化が認められ、この変化は、20時間程度でゆるやかとなる。メラミン樹脂処理材は、無処理材に比べ ΔE の経時変化が小さい。この傾向は水溶液濃度の増加に従い顕著となり、変色の軽減は処理による影響であることが伺える。80時間照射後の ΔE は、無処理材で15.7であるのに対し、メラミン樹脂処理材では、水溶液濃度2、4、8、15%で、それぞれ13.7、12.4、11.5、9.2となり、それぞれ13、21、27、41%、材色変化が軽減されている。

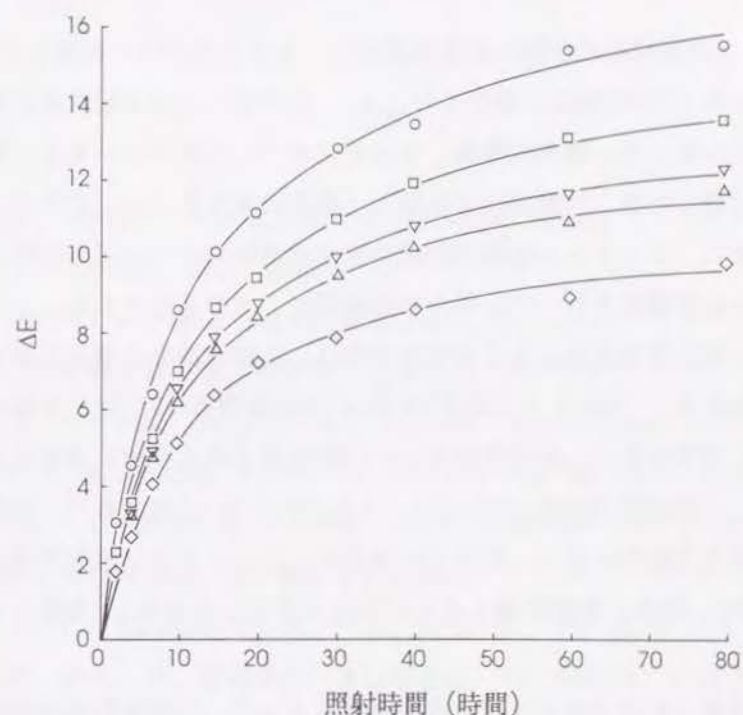


図4-20 メラミン樹脂含浸処理材の色差(ΔE)に及ぼすカーボンアーク光照射の影響

注) 処理水溶液濃度は、○が0%、□が2%、▽が4%、△が8%、◇が15%

以上のことから、メラミン樹脂処理は、木材が本来有する色調を損なうことなく、また、処理後の耐光性にも優れた処理である。

4. 結言

メラミン樹脂初期縮合物水溶液を調製し、それを木材中に含浸した後、140℃のオーブン中で1時間樹脂の硬化を行った。処理材の水分の吸脱着に対する寸法安定性とその耐久性、強度的性質、材色変化について調べた。また、樹脂水溶液を木材に含浸した後、放射方向に圧縮して樹脂の硬化を行い、変形の永久固定を試みた。また、フェノール樹脂初期縮合物含浸処理材についても同様の実験を行い、両者の比較検討を行った。得られた結果は、次の通りである。

メラミン樹脂含浸処理による重量増加率は、水溶液濃度の増加に従い、ほぼ直線的に増加する。バルキング効果(BE)および抗膨潤能(ASE)は、水溶液濃度の増加とともに増加するが、水溶液濃度10~15%程度ではほぼ平衡に達する。25%水溶液で処理した試験片のBEおよびASEは、それぞれ約5、42%であり、同濃度のフェノール樹脂含浸処理に比べ、約半分の値を示した。メラミン樹脂含浸処理材のBEおよびASEは、吸水、乾燥の繰り返しに対して安定であるが、煮沸によって著しく低下する。

水溶液濃度15%以上のメラミン樹脂処理によって、圧縮変形はほぼ完全に固定される。メラミン樹脂含浸処理による圧縮変形の永久固定には、圧縮セット量が60%以下の変形では、細胞壁実質に付与される寸法安定性が大きく寄与していると考えられ、ASEが40%程度の処理で変形は完全に固定される。圧縮セット量が60%以上になると、変形によって細胞壁同士の接触が始まり、上述の機構に加えて細胞壁同士の接着による回復抑制効果が付与され、回復度が著しく低下する。

曲げヤング率および曲げ強度は、低濃度の処理で一旦低下し、水溶液濃度15%程度から増加する。25%水溶液の処理で、曲げヤング率、曲げ強度は、それぞれ、10、18%増加する。表面硬さは、水溶液濃度の増加に従いほぼ直線的に増加し、25%水溶液の処理で、無処理材の約2.1倍となる。耐摩耗度は低濃度の樹脂処理によって低下し、水溶液濃度20%程度から増加する。

本実験の範囲では、フェノール樹脂含浸処理によって材色は著しく変化するが、メラミン樹脂含浸処理による材色変化はほとんど認められない。メラミン樹脂処理材のカーボンアーク照射による材色変化は、無処理材に比べ低減する。また、この傾向は、水溶液濃度が高いほど顕著であり、メラミン樹脂含浸処理による効果であると判断される。

5. 文献

- 1) 井上雅文; ほか3名: 木材学会誌, 37, 227-223, (1991).
- 2) 井上雅文; ほか5名: 同上, 投稿中.
- 3) Inoue, M.; et al: Wood and Fiber Science, in press.
- 4) 中戸莞二: 新編木材工学, 養賢堂, (1985) p. 368-369.
- 5) Stamm, A. J.: Wood and Cellulose Science, Ronald Press (1964).
- 6) Millett, M. A.; Stamm, A. J.: FPL Report, Rep. No. 1632 (1950).
- 7) Stamm, A. J.; Seborg, R. M.: FPL Report, Rep. No. 1381 (1951).
- 8) 梶田 熙: 木材学会誌, 35, 406-411 (1989).
- 9) Stamm, A. J.; Baechler, R. H.: For. Prod. J., 10, 22 (1960).
- 10) 秋津裕志, 則元 京, 師岡淳郎: 木材学会誌, 37, 590-597 (1991).
- 11) 西川正信ほか: リグナイト株式会社, 未発表.
- 12) 秋津裕志: 京都大学木質科学研究所, 私信.

1. 緒言

今後の我国の木材利用を考えると、有用広葉樹材の代替として軟質針葉樹材を利用する必要があり、そのための技術開発が不可欠である。第1章では、軟質材の表面物性や強度的性質を改善するには、木材を横方向に圧縮大変形することが有効であると述べた。また、変形の永久固定が可能であることを述べた。しかし、圧縮木材を利用する時、不都合な点が生じる場合がある。例えば、重量が大きくなるため、運搬や施工が困難となる外、切削においても現状の木工用機械では問題が生じるであろう。現在、需要拡大が見込まれている木材の用途は、床、壁、家具といった内装用材料である。内装用材料として軟質木材を用いる場合、強度的性質よりも表面硬さや摩耗性などの表面物性の向上が望まれる。木材の長所のひとつである比強度の大きさを保存したまま表面物性を改善するには、表面層のみを圧密化した表面層圧密化木材が有効である。

第1章で述べたように、木材の弾性率は、気乾状態のそれに比べ、高温、高含水率状態で著しく低下する。そこで、本章では、表面層の特定部位（以下、表層部位と呼ぶ）とそれ以外の部位（以下、台板部位と呼ぶ）で、水分と温度に傾斜を与え、各部位の弾性率の違いから表層部位のみを変形することを試みた。また、表層部位の変形をフェノール樹脂初期縮合物処理を用いて永久固定することを試み、表面層圧密化木材の表面物性、水分の吸脱着に伴う寸法変化について調べた。

2. 表面層圧密化の原理

スギ(*Cryptomeria japonica* D. Don)辺材を放射方向に圧縮した場合の荷重と変形量の関係を図5-1に示す。曲線A、B、Cは、それぞれ95℃飽水状態、20℃飽水状態、20℃気乾状態での結果を示している。気乾状態での含水率は11.5%である。木材の横圧縮変形挙動については、第1章で詳しく述べたが、微小変形領域での

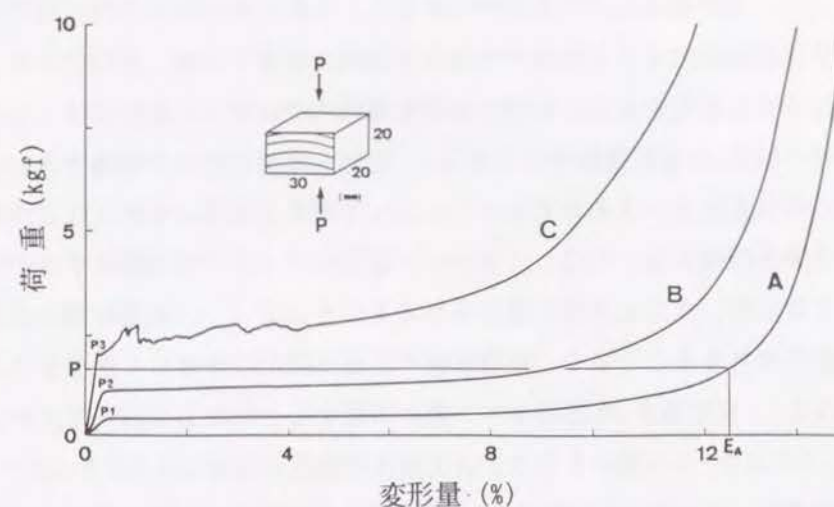


図5-1 木材を放射方向に圧縮変形する時の荷重と変位の関係

注) Aは飽水状態、95℃、Bは飽水状態、20℃、
Cは気乾状態、20℃で圧縮変形

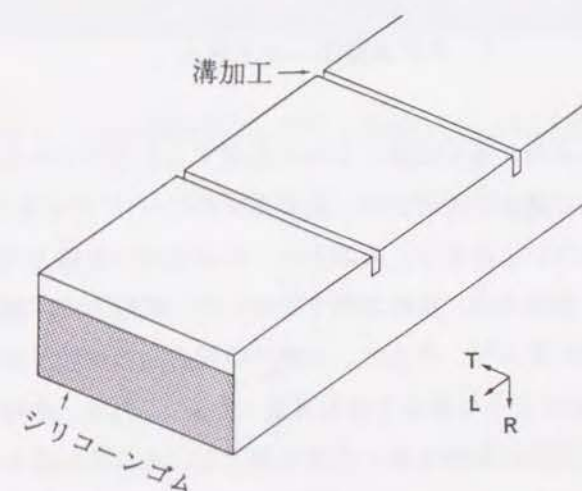


図5-2 製材表面の溝加工

弾性係数および降伏荷重は、20℃気乾状態>20℃飽水状態>95℃飽水状態の順となる。ここで、含水率および温度に差のあるA、C材を変形する方向に直列に並べ、C材の比例限度内である荷重Pを加えて同時に圧縮する時、各部位に等しい応力が発生すると仮定すると、C材には弾性領域内のわずかな変形が生じるのに対し、A材には E_A の変形量が与えられる。変形を維持したまま乾燥すると、A材に与えられた変形はドラインゲットによって固定される。C材に生じた変形の大部分は弾性回復する。ただし、クリープ変形に伴う若干の残留ひずみが予想される。すなわち、水分と温度に傾斜を与えることによって、乾燥状態の部位にほとんど変形を与えることなく、湿潤状態の表層部位だけを著しく変形することが可能となる。変形量 E_A を圧縮セット量に換算すると60%を上回っており、第1章の図1-6および7から読み取ると、表面層圧密部位の比重は0.9以上になり、耐摩耗度は素材に比べ60%以上向上し、表面硬さは素材の約3倍となる。したがって、有用広葉樹材あるいはそれ以上の表面物性が得られることになる。

上述の原理を利用して、木材表面層のみを圧縮するには、表面層の特定部位に水分を注入し、また、水注入部位を選択的に加熱する必要がある。次項では、木材表面の特定部位への水分注入および加熱方法について述べる。

3. 木材表層部への水注入

木材の繊維方向の浸透、透過性は、これに直交する方向のそれらに比べて著しく大きい。繊維方向の液体の浸透性は、直交方向の $10 \sim 10^8$ 倍である³⁾。細胞壁内の水の透過係数についてみると、繊維方向>放射方向>接線方向の順であり、各方向による比は、放射方向/接線方向で平均1.77、繊維方向/繊維直角方向では、9.5~16.7の範囲に及ぶ⁴⁾。そこで、木材の繊維方向の溶液浸透性が高いことに着目し、図5-2に示すような溝加工法を考案した。これは、木材の表面に適当な間隔で繊維と直角方向に適当な深さの溝を加工し、溝の木口面を通じて溝の深さまで溶液を含浸することによって、表面層の特定部位のみを飽水状態とするものである。この時、両木口面は、図に示すように溝の深さ分を残してシリコーンゴム(信越シリコーン、湿気硬化型、信越化学工業(株))を用いてシールした。図

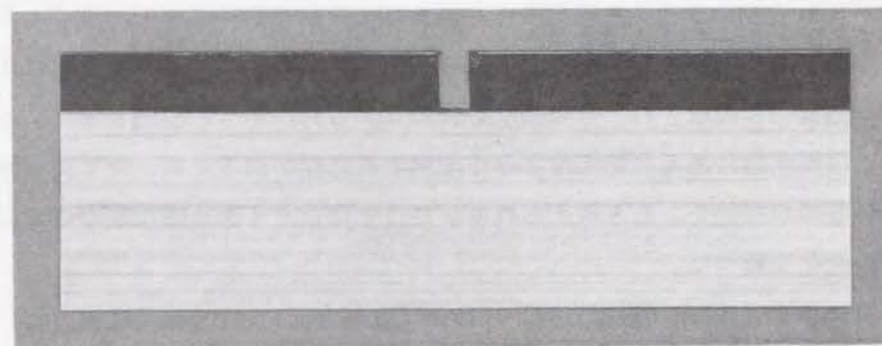


図5-3 表面の特定部位に染料水溶液を注入された試験片

5-3は、スギ材の表面層に溝加工を施し、水溶液の注入を行った場合の一例を示す。この場合、水溶液注入部位の識別を容易にするため染料を用いた。写真から、木材表面に設けた溝の深さにそって、水分が繊維方向に選択的に注入されている様子が観察される。また、木口面からの水溶液の浸透は、シリコンゴムを塗布することによって妨げられる。この外、繊維に対して直角方向への水分の浸透・拡散を避けるため、減圧加圧による強制注入法を採用し、短時間に注入処理を完了することが望ましいことが分かった。

4. マイクロ波照射時の木材内部温度

第1章において、マイクロ波加熱は木材を軟化する有効な手段であることを述べた。飽水状態の木材にマイクロ波を照射すると、マイクロ波エネルギーは木材中の水に選択的に吸収され、その強度を弱めながら材内部へと浸透する⁵⁾。本研究では、湿潤状態にある表層部位のみを加熱する必要があるため、マイクロ波加熱を用いるのが有効であると考えられる。ここでは、マイクロ波加熱中の木材内部温度の変化を調べた。

図5-4に示す、100mm（繊維方向）×10mm（放射方向）×100mm（接線方向）の気乾状態および飽水状態のベイツガ材(*Tsuga heterophylla* Sarg.) について試験を行った。試験条件は以下の4条件とした。Aは、飽水状態の試験片で、含水率は131.5%であった。Bは、気乾状態の試験片で、含水率は13.3%であった。C、Dは、A、Bをマイクロ波の影響を受けないテフロンシートを介して重ね、テープで両者を固定した試験片であり、これは材中に水分傾斜のある場合を想定したものである。Dは、ある一面からマイクロ波が浸透することを想定して、飽水状態の一面を残して他をアルミ箔で覆った試験片である。アルミ箔のマイクロ波遮蔽性を調べるために、全体をアルミ箔で覆った試験片による測定を行った。熱電対温度センサーをマイクロ波電界中で用いると、センサー自体がマイクロ波の影響を受けるため、正確な温度を把握できなくなる⁶⁾。そこで今回は、マイクロ波加熱中の温度測定に相当とされている、蛍光式ファイバーセンサー温度計（立石電機株式会社、3Z4D-4A）を用いた。センサーを挿入するための測定孔は、図5-5

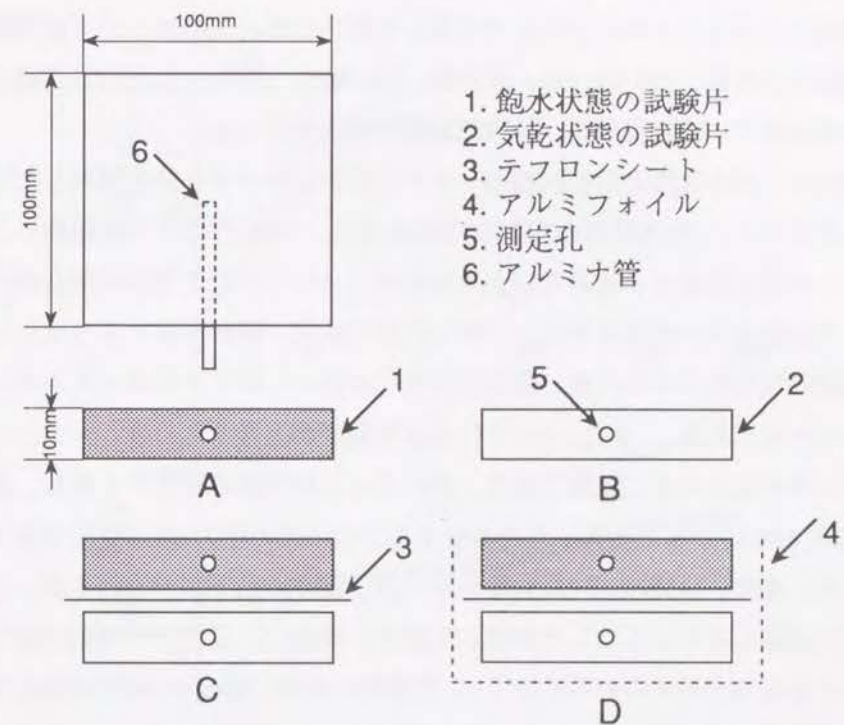


図5-4 マイクロ波照射時の材内部温度測定用試験片

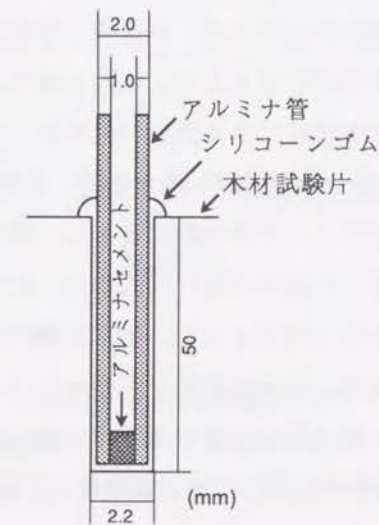


図5-5 光ファイバーセンサーを挿入するための測定孔

に示すように、片端を封じたアルミナ製の絶縁管を試験片に設けられた孔に挿入し、両者の隙間をシリコンゴムで充填して製作した。大型マイクロ波照射装置（東芝株式会社製、TMB 3210型、周波数：2450MHz）を用いて、出力1.6kWのマイクロ波を試験片に連続照射し、材内部温度の測定を行った。

図5-6Aに、飽水状態と気乾状態のベイツガ材に、マイクロ波を照射した時の材内部温度を示す。飽水状態の木材の内部温度は、100℃付近まで直線的に上昇し、しばらくの間一定値をとるが再び上昇を始め、140℃付近で増加の割合が小さくなり、その後ほぼ一定値をとる。100℃付近で温度上昇が停滞するのは、水の沸点が1気圧で100℃であるため、自由水の気化に伴ってマイクロ波エネルギーが消費されたためである。また、140℃付近まで温度が上昇するのは、ベイツガ材が通水性にやや劣るため、急激な温度上昇により、材内部の圧力が上昇し、自由水の沸点が140℃付近まで上昇したためである。この時の圧力は3.6気圧であると推定される。また、100秒および230秒付近で若干温度の低下がみられるが、これは内部圧力に耐えきれなくなった部位が局部的に破壊し、圧力が一時的に低下したことによるものと考えられる。一方、気乾材の場合、温度は100℃を越えた後もほぼ直線的に上昇を続ける。温度上昇の割合は、120℃付近で若干小さくなるが、この付近で結合水の気化が始まるものと推察される。

図5-6Bは、飽水状態と気乾状態のベイツガ材を重ねて、同時にマイクロ波を照射した場合の各部位での内部温度の上昇を示す。100℃付近までの温度上昇は、気乾状態の部位と飽水状態の部位で、ほぼ同じ温度上昇を示す。その後の温度上昇は、両者とも、傾向は同じであるが、単独の場合と比べ、温度上昇の割合がややゆるやかとなる。飽水状態にある部位の温度が、材内部での自由水の沸点であると思われる140℃付近で最高温度に達する時、気乾状態にある部位のそれは180℃付近まで上昇する。マイクロ波加熱にともない両者とも含水率が低下する。マイクロ波を4分間照射した後の試験片含水率は、飽水状態の部位で30.7～60.7%、気乾状態の部位で2.5～5.5%であった。飽水状態の部位では繊維飽和点以上の含水率を維持しているので、含水率変化が弾性率に与える影響はない。これに対し、気乾状態の部位では、含水率の低下が弾性率の増加をもたらす結果となる。両者とも、マイクロ波を4分間照射した後の試験片に、損傷は認められなかった。

図5-6Cは、飽水状態の部位の一面だけを残して、他をアルミ箔で覆った場合の

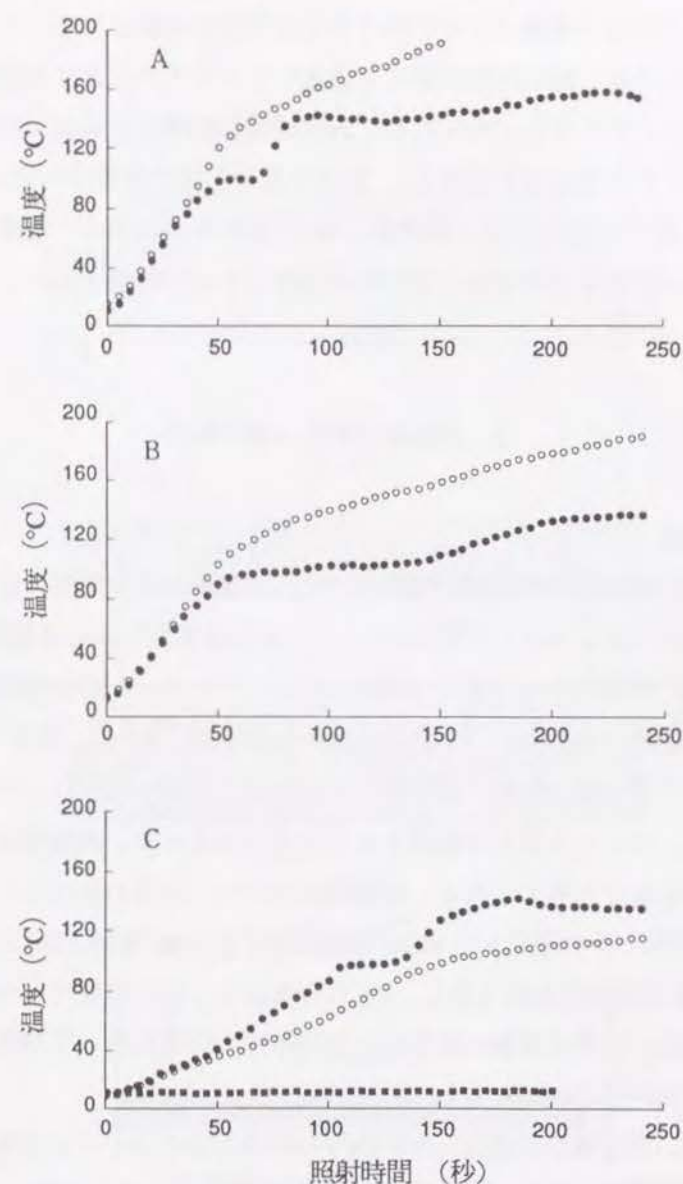


図5-6 マイクロ波照射時の材内部温度の変化

注) ○は気乾状態の試験片、●は飽水状態の試験片、

■は全面をアルミ箔で覆われた飽水状態の試験片

各部位での温度上昇を示す。同図に全面をアルミ箔で覆った場合の結果を■で示すが、マイクロ波の浸透はアルミ箔によって完全に遮断される。すなわち、この試験片においては、飽水状態の部位を通過したマイクロ波だけが気乾状態の部位へと浸透することになる。そのため、飽水状態の部位での温度上昇は、気乾状態の部位でのそれに比べ大きくなる。飽水状態の部位の温度が140℃付近で最高に達する時、気乾状態の部位の温度は、100℃をわずかに越えた程度である。したがって、この方法は目的部位を選択的に加熱する点で有効である。

5. 表面層圧密化木材の調製

5.1 調製方法

上述の原理および実験結果に基づいて、比重および年輪幅に散らばりのあるスギ材、ヒノキ材、ベイツガ材を用いて、表面層圧密化木材を調製した。変形される表面圧密部位を永久固定するために、フェノール樹脂初期縮合物水溶液（群栄化学工業（株）製、PL-3725、数平均分子量：約200、比重：1.15、粘度：24(25℃)）を用いた。前章で述べたように、フェノール樹脂は、リグニンとの親和性が高く、水よりも木材を膨潤させる作用があるため、表層部位の軟化には大きく寄与するものと考えられる。各樹種について、比重の異なる9個体(A~I)の製材を選び、それぞれから100mm(繊維方向)×16mm(放射方向)×100mm(接線方向)寸法の板目試験片を切り出し、それらを20℃、相対湿度65%の条件に放置して調湿した後、以下の実験に供した。各試験片の気乾比重、平均年輪幅、調湿後の含水率を表5-1に示す。

図5-7に、表面層を圧密化した試験片の調製手順を示す。表面層の特定部位に樹脂溶液を注入するため、試験片の4側面を前述のシリコーンゴムで木表側に6mmの幅を残して被覆した。次いで、表面層を各濃度のフェノール樹脂水溶液中に浸漬し、30分間減圧した後、30分間常圧に戻して、表面層にフェノール樹脂水溶液を注入した。その後、それに3kWのマイクロ波（周波数：2450MHz）を90~110秒照射し、直ちに放射方向に圧縮した。圧縮時間は2時間であり、最初の30分間は130℃で加熱し、残りの90分間は自然放冷にした。熱板と試験片の剥離を良好にする

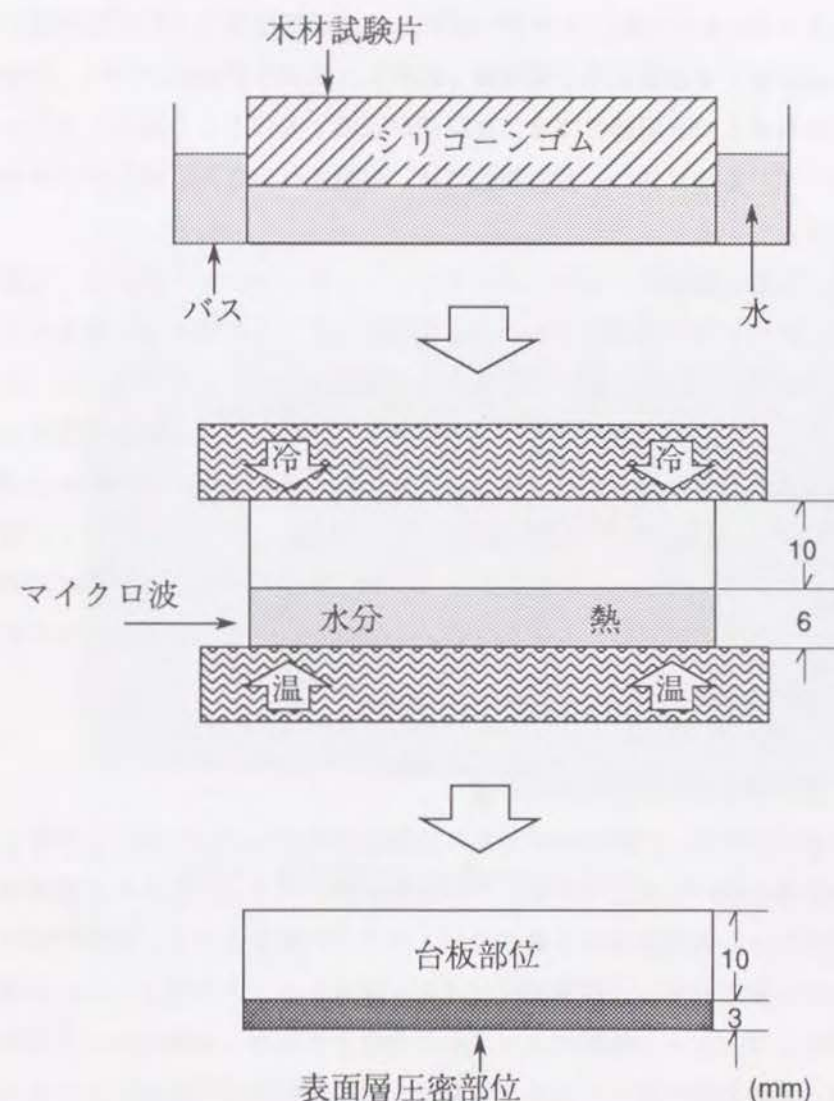


図5-7 表面層圧密化処理木材の製造方法

ため、熱板と試験片の間にテフロンシート(厚さ: 0.1mm)を挿入した。金属製のディスタンスピースを用いて、圧縮後の試験片厚さが13mmになるように調整した。試作した表面層圧密化木材の一例として、ヒノキ材(*Chamaecyparis obtusa* Endl.)の結果を図5-8に示す。スギ材で試作した表面層圧密化木材の圧密層と台板部位の界面の様子を走査型電子顕微鏡で観察した結果を図5-9に示す。加熱圧縮時に水分の存在した表層部位では、細胞壁が破壊することなく滑らかにしゅう曲して変形しているのに対し、台板部位では、細胞壁はほとんど変形せずほぼ元の形状を維持している。

表5-1は、比重、年輪幅に違いのあるスギ、ヒノキ、ベイツガ材を用いて調製した表面層圧密化木材の表層部位および台板部位に生じる圧縮セット量を示す。3樹種とも、全ての試験片において、割れなどの損傷は認められなかった。また、各樹種において、試験片の比重および年輪幅がセット量に与える影響は認められない。表層部位のセット量が50%になるように圧縮しているが、スギ材およびヒノキ材で試作した試験片では、表層部位および台板部位に与えられるセット量は、それぞれ約45%、5%である。それらに対し、ベイツガ材では、それぞれ約38%、7%であり、ベイツガ材では、スギ材、ヒノキ材に比べ、表面層圧密がやや困難である。

5.2 セット量に及ぼす初期含水率の影響

表面層圧密化木材は、木材の長所である比強度が大きいことを保存したまま、表面性能の改善を試みた加工であり、その調製に際しては、圧密される表層部位と台板部位に与えられる圧縮セット量のコントラストが重要となる。理想的には、台板部位は全く変形せずに、表層部位だけが圧縮されることが望ましい。表層部位での変形は、フェノール樹脂によって永久固定されるが、台板部位に生じる変形は、水分と熱の影響を受けて回復するため、材料は寸法不安定なものとなる。表面層圧密部位と台板部位に与えられる圧縮セット量の差は、圧縮時の水分と温度の傾斜によって生じる軟化度の違いに由来する。そこで、フェノール樹脂水溶液注入前の試験片含水率を0、4、8、14、19%に調整して、表面層を圧密した試験片を調製し、表層部位および台板部位に与えられる圧縮セット量について調べた。その結果を表5-2に示す。水溶液注入前の試験片の含水率が高くなると、表

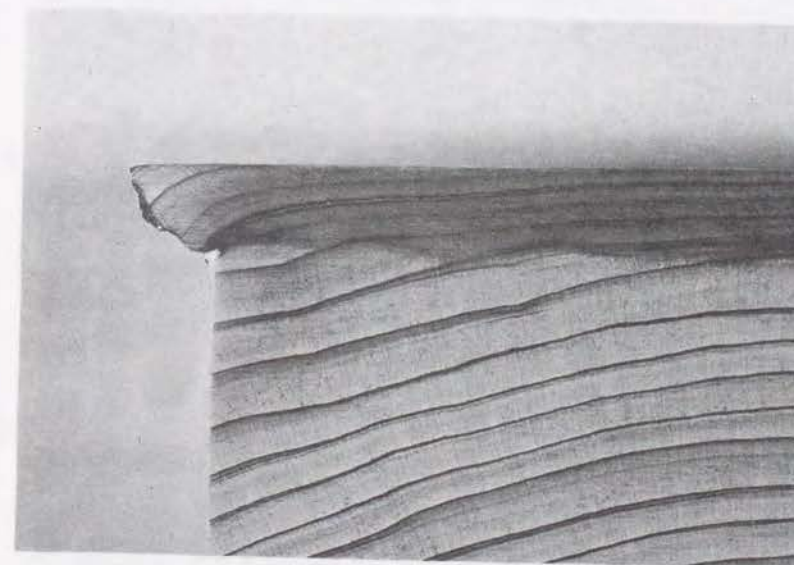
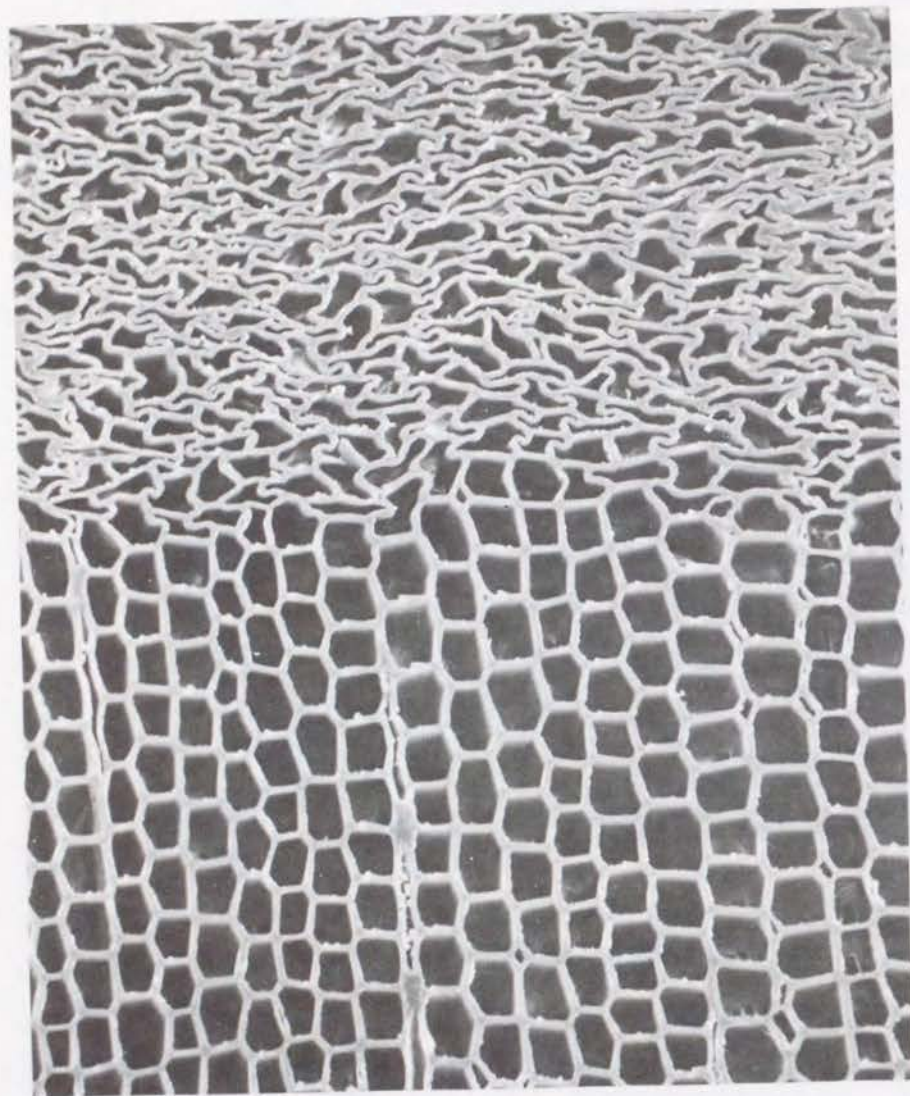


図5-8 表面層圧密化処理木材の一例(ヒノキ材)



— 50 μm

図5-9 表面層圧密化処理木材の木口断面の走査型電子顕微鏡写真

表5-1 試験片の比重(SG)、平均年輪幅(ARW)、平衡含水率(MC)
および表面層圧密化による各部位の寸法変化

試験片	SG	ARW (mm)	MC (%)	表層部位			台板部位			U/C	
				B (mm)	A (mm)	C (%)	B (mm)	A (mm)	U (%)		
スギ材	A	0.41	1.5	14.0	5.70	3.30	42.1	10.45	9.85	5.7	0.14
	B	0.40	1.3	14.2	5.70	3.05	46.5	10.45	10.05	3.8	0.08
	C	0.41	1.9	14.3	5.70	2.98	47.7	10.40	10.17	2.2	0.05
	D	0.42	3.2	13.8	5.70	3.25	43.0	10.40	9.80	5.8	0.13
	E	0.45	1.9	14.1	5.70	3.08	46.0	10.55	9.92	6.0	0.13
	F	0.37	2.1	13.8	5.70	3.10	45.6	10.55	9.95	5.7	0.12
	G	0.33	3.0	13.9	5.70	2.93	48.6	10.65	10.37	2.6	0.05
	H	0.36	3.3	13.7	5.70	3.13	45.1	10.50	10.00	4.8	0.11
	I	0.48	2.5	13.6	5.70	3.28	42.5	10.55	9.77	7.4	0.17
平均値	0.40	2.3	13.9	5.70	3.12	45.2	10.50	9.99	4.9	0.11	
ヒノキ材	A	0.49	1.6	13.5	6.30	3.20	49.2	10.05	9.90	1.5	0.03
	B	0.41	1.3	13.6	5.90	3.38	42.7	10.45	9.70	7.2	0.17
	C	0.46	1.5	13.3	6.23	3.40	45.4	10.07	9.70	3.7	0.08
	D	0.46	2.2	13.5	6.25	3.45	44.8	10.05	9.55	5.0	0.11
	E	0.42	1.3	13.4	6.05	3.25	46.3	10.25	9.73	5.1	0.11
	F	0.43	1.3	13.6	6.15	3.43	44.2	10.15	9.62	5.2	0.12
	G	0.46	2.1	13.4	6.03	3.45	42.8	10.27	9.70	5.6	0.13
	H	0.45	1.8	13.1	6.15	3.15	48.8	10.20	9.90	2.9	0.06
	I	0.41	1.7	13.5	6.13	3.50	42.9	10.17	9.55	6.1	0.14
平均値	0.44	1.6	13.4	6.13	3.36	45.2	10.18	9.71	4.7	0.11	
ベイツガ材	A	0.38	1.4	14.0	5.93	3.55	40.1	10.02	9.45	5.7	0.14
	B	0.46	1.2	13.7	5.85	3.45	41.0	10.05	9.58	4.7	0.11
	C	0.37	1.9	14.3	5.78	3.58	38.1	10.17	9.42	7.4	0.19
	D	0.40	1.3	13.9	5.95	3.53	40.7	9.95	9.42	5.3	0.13
	E	0.49	1.4	13.6	5.75	3.60	37.4	10.10	9.23	8.6	0.23
	F	0.43	1.0	13.8	5.93	3.70	37.6	10.07	9.18	8.8	0.24
	G	0.37	1.4	14.0	5.85	3.80	35.0	10.00	9.35	6.5	0.19
	H	0.44	1.2	13.9	5.80	3.50	39.7	10.15	9.50	6.4	0.16
	I	0.52	0.6	13.7	5.88	3.75	36.2	10.02	9.25	7.7	0.21
平均値	0.43	1.3	13.9	5.86	3.61	38.4	10.06	9.38	6.8	0.18	

注) B: 圧縮前、A: 圧縮後、C, U: $(B-A)/B$

表5-2 表面圧密化に及ぼす初期含水率(MC)の影響

PF (%)	MC (%)	成功率 (%) ^{a)}	圧縮セット量		
			S (%)	U (%)	U/S
0	0	0	—	—	—
	4	20	48.1	0.16	0.003
	8	80	46.4	0.46	0.010
	14	100	45.2	4.89	0.108
	19	100	42.7	6.28	0.147
15	0	0	—	—	—
	4	0	—	—	—
	8	40	47.6	1.49	0.031
	14	100	45.9	4.60	0.100
	19	100	42.0	7.73	0.184

注) PF: フェノール樹脂水溶液濃度、a): 試験片数は5個、
S: 表層部位の圧縮セット量、U: 台板部位の圧縮セット量

表5-3 表面圧密化に及ぼすフェノール樹脂の影響

PF (%)	スギ材			ヒノキ材			ベイツガ材		
	S (%)	U (%)	U/S	S (%)	U (%)	U/S	S (%)	U (%)	U/S
0	45.2	4.9	0.11	45.2	4.7	0.10	38.4	6.8	0.18
5	45.4	4.3	0.09	44.6	6.4	0.14	40.0	5.6	0.14
10	45.6	4.4	0.10	45.7	5.6	0.12	39.4	5.1	0.13
15	45.9	4.6	0.10	45.6	5.4	0.12	37.1	6.4	0.17
20	43.8	5.1	0.12	46.8	3.9	0.08	37.4	5.9	0.16
25	44.3	4.9	0.11	46.9	4.9	0.10	37.3	5.9	0.16
30	46.5	4.4	0.09	44.1	6.2	0.14	36.0	6.3	0.18
40	42.6	6.3	0.15	44.8	6.7	0.15	36.8	5.8	0.16
平均値	44.9	4.9	0.11	45.5	5.5	0.12	37.8	6.0	0.16

注) PF: フェノール樹脂水溶液濃度、S: 表層部位の圧縮セット量
U: 台板部位の圧縮セット量

層部位に与えられるセット量が小さくなり、その分、台板部位に与えられるセット量が大きくなる。樹脂水溶液注入前の含水率を8%以下に調整した試験片では、台板部位に与えられるセット量が極めて小さい。それらに対して、水溶液注入前の含水率を19%に調整した試験片では、台板部位に生じるセット量は、水溶液濃度0、15%で、それぞれ6.3、7.7%となる。しかし、水溶液注入前の含水率を全乾状態に調整した試験片では、水溶液を注入した際に、表層部位と台板部位との間に生じる著しい水分傾斜によって、破壊（割れ）が生じた。破壊は、水溶液注入開始直後から数分の間に発生する。含水率を4%ないし8%に調整した試験片でも、半数以上の試験片で同様な破壊が生じ、いずれの場合も、破壊は台板部位で認められた。水溶液濃度15%の試験片では、水溶液注入前の含水率が4%で、全ての試験片に破壊が認められた。これは、フェノール樹脂が水よりも木材を膨潤させるためであろう。以上の結果から、水溶液注入前の試験片の含水率が低いほど、表層部位と台板部位に与えられるセット量の差は大きくなるが、水分傾斜が大きくなりすぎると、試験片に破壊が生じる危険性が大きくなる。したがって、破壊の発生を考慮すると、表層部位に水溶液を注入する前の試験片の含水率は、10～15%に調整することが望ましい。

5.3 フェノール樹脂水溶液濃度依存性

フェノール樹脂水溶液濃度を0～40%の間で8段階に変化させ、表層部位および台板部位に生じる圧縮セット量について調べた。水溶液注入前の試験片の含水率は14%であった。その結果を表5-3に示す。各樹種において、水溶液濃度がセット量に与える影響は認められない。先に、フェノール樹脂は水よりも木材を膨潤するので、軟化が促進すると説明したが、同時に、フェノール樹脂は、硬化後、木材にバルキング効果をもたらすため、乾燥による収縮が妨げられる。その結果、乾燥後の寸法変化が相殺され、表層部位のセット量に差が現れなかったのであろう。表層部位に発生するセット量に対する台板部位に発生するその比であるU/Cから、ベイツガ材の表面圧密化が困難であることが伺える。3樹種とも、全ての試験片において、割れなどの損傷は認められなかった。

6. 表面層圧密化木材の表面物性

5.1で調製した表面層圧密化木材の内、スギ材で平均年輪幅および比重等が比較的類似したA、B、Eの3個体について、摩耗試験および表面硬さ試験を行った。

6.1 耐摩耗性

摩耗試験は、第1章と同様の方法で行い、耐摩耗度を式1-4から計算した。図5-10に耐摩耗度とフェノール樹脂水溶液濃度との関係を示す。耐摩耗度は全ての試験片で素材より向上する。樹脂処理しなかった試験片で、耐摩耗度が約45%の値を示すが、これは表面層圧密部位でのセット量が45%程度であることに対応する。樹脂水溶液濃度5~20%で処理した試験片の耐摩耗度は20%程度であり、樹脂処理しなかった試験片に比べて若干低い値を示す。低濃度(5~15%)のフェノール樹脂水溶液で木材を処理すると耐摩耗度が低下することを前章で述べたが、ここでも同様の結果が得られた。水溶液濃度が25%以上では、濃度が高くなるに従い耐摩耗度は増加し、水溶液濃度40%でのそれは50%以上である。

6.2 表面硬さ

表面硬さ試験は、摩耗試験に用いた試験片の摩耗されていない表面について、第1章と同様の方法で行った。測定は、接線方向で中央部と端部に分けて各3カ所で行い、素材に対する比で評価した。表面硬さとフェノール樹脂水溶液濃度の関係を図5-10に示す。表層部位を樹脂によって固定しなかった試験片では、表面硬さは素材の2倍以上になる。表層部位の圧縮セット量は約45%であるが、熱板に接する表面付近のセット量が若干高くなったことによるものと推察される。表面硬さは、水溶液濃度が増加するに従って増加し、濃度40%で処理した試験片では、素材の5倍程度の値を示す。□で示す端部の表面硬さは、○で示す中央部のそれより若干低い値を示す。これは、中央部に比べ、端部のセット量が若干低くなるためと考えられる。この現象については本章、第8項で詳しく述べるが、処理表面全域にわたって、表面硬さは十分に向上していると判断できる。

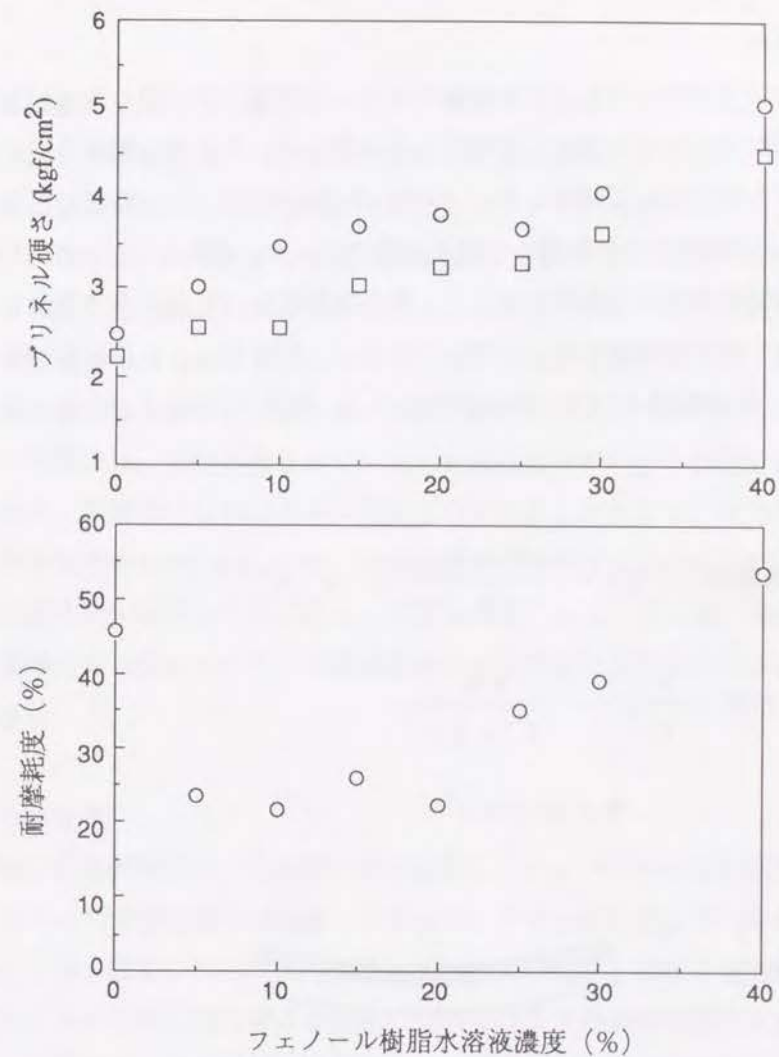


図5-10 表面層圧密化処理木材の表面硬さ(上図)および耐摩耗度(下図)
注) 上図で○は端部、□は中央部

7. 表面層圧密化木材の寸法安定性

7.1 実験方法

5.1において試作したDとFの試験片について乾燥、吸水繰り返し試験を行った。木口面から10mm幅を削除した端部と中央部から、それぞれ繊維方向に10mmの木口試験片を切り出して試験した。20℃の水中に浸漬して、1時間減圧した後、常圧に戻して5時間水中に放置して吸水試験を行った。風乾の後、40℃で20時間、105℃で4時間乾燥機中で熱風乾燥した。吸水試験片を98℃熱水中で煮沸した。これらの操作を所定回数繰り返し、図5-11に従い、矢高(h_1 、 h_2)および弦(L)を測定した。厚さ膨潤率(TS)および矢高(h)、曲率($1/r$)は、次式によって計算した。

$$\text{厚さ膨潤率 (TS)} = \frac{H - H_0}{H_0} \times 100 (\%)$$

$$\text{曲率} \left(\frac{1}{r} \right) = \frac{8h}{L^2 + 4h^2}$$

$$h = h_1 - h_2$$

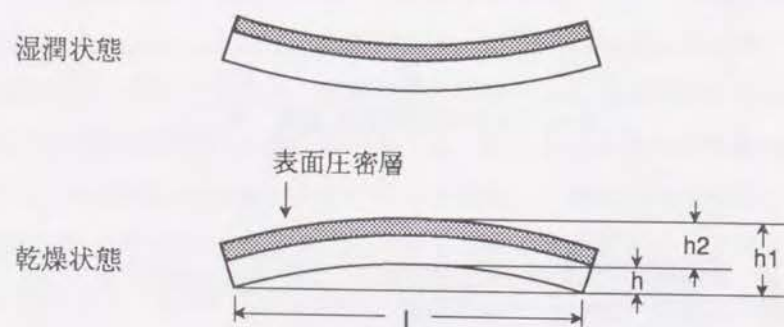


図5-11 表面層圧密化処理木材に発生する反り

ここに、 H は放射方向の寸法(h_1 、 h_2 の小さい方)、 H_0 は試験片調製直後のそれを示す。

7.2 厚さ膨潤

図5-12に、スギ材を用いて調製した表面層圧密化試験片を、吸水、乾燥および煮沸を繰り返した場合の厚さ膨潤率の変化を示す。上図は中央部での、下図は端部でのそれを示す。フェノール樹脂水溶液濃度の低い試験片の厚さ膨潤率は、乾燥、吸水の繰り返しに伴い徐々に増加する。これは、圧縮されていた表面層の水分による回復と考えられる。それに対し、樹脂水溶液濃度が15%以上の試験片では、吸水状態で厚さ膨潤が生じるが、乾燥状態で再び元の寸法に戻る。これらの膨潤、収縮現象は、樹脂処理されていない台板部位での水分の吸脱着に伴う寸法変化であり、表層部位はほぼ完全に固定されていることを示す。煮沸後の乾燥状態での厚さ膨潤率(D8およびD9)は、水溶液濃度の増加とともに低下し、表層部位は水溶液濃度20%程度からほぼ完全に固定される。また、中央部と端部において、厚さ膨潤率に差は認められず、樹脂水溶液は中央部まで良好に注入されていたと判断できる。

7.3 反りの変化

表面層圧密化試験片は、表面層のみを変形し、フェノール樹脂で固定しているため、全体として不均質な積層体となるので、水分の吸脱着に伴う膨潤、収縮量の違によって、著しい反りが発生する。図5-13に、乾燥、吸水および煮沸繰り返し試験による中央部(上図)および端部(下図)での反りの変化を樹脂水溶液濃度別に示す。両者とも、ほぼ同様の傾向で反りが現れる。D1は試験片を熱圧縮成型機から取り出した直後の曲率を示すが、既に若干の反りが発生している。試験片を飽水状態にすると、反りの曲率は若干マイナス側に移行する。ところが、再び乾燥すると、曲率は大きくプラス側に移行する。これ以後の乾燥、吸水繰り返しでは、乾燥時の曲率はプラス側に大きくなり、吸水時の曲率はほとんどなくなる。

図5-14は、第1回目の吸水とその直後の乾燥による反りと樹脂水溶液濃度との関係を示す。反りの発生は、濃度が高い試験片において顕著である。木材を表面層圧密化する際の木口断面の変化の様子を詳しく観察すると、図5-15(A-2)に示

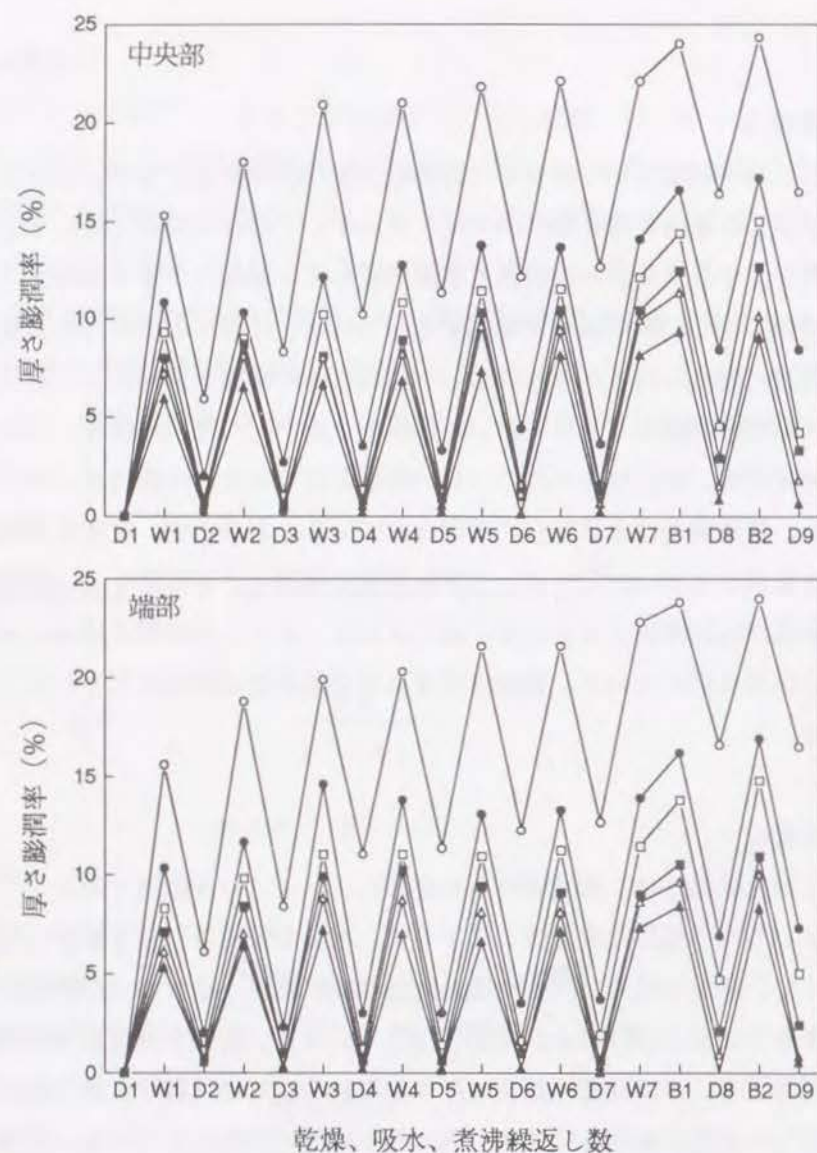


図5-12 表面層圧密化処理木材の乾燥、吸水、煮沸繰り返しによる厚さ膨潤率の変化

注) フェノール樹脂処理水溶液濃度は、○が0%、●が5%、□が10%、■が15%、△が20%、▲が30%

すように、変形方向に対して直角方向に若干の材の伸長が認められる。また、材中央部では表層部位に高い圧縮セットが発生し、台板部位でのひずみが小さいのに対し、端部では表層部位のセット量が低下し、台板部位のひずみが増加する。図5-16は、木材に横圧縮変形を与える際に、圧縮方向に対して直角方向に生じるひずみを示す。実験は、材料試験機を用いて、放射方向と放射-接線45度方向に、毎分10mmの変形速度で木材を変形させて行った。その際、一定時間毎に試験片の木口断面を写真撮影し、写真から木口断面の面積を求め、ヘッド間の距離で除して変形方向に対する直角方向の距離を計算し、直角方向に発生するひずみを求めた。木材を放射方向に圧縮する場合には、その直角方向への伸長は極めて少ない。放射方向に50%の変形を与えた場合、直角方向には約2%の変形が生じる。これに対し、放射-接線45度方向に圧縮する場合、直角方向への伸長は極めて大きい。この場合、伸長は、変形初期に急激に発生し、50%の変形において、直角方向に約12%の変形が生じる。図5-15(A-1)に示すように、接線方向寸法が100mmであるため完全に放射方向に圧縮することは不可能である。したがって、圧縮方向に対して直角方向への材の伸長は避けられない。表面層圧密化木材を調製する際に、表面層を50%程度圧縮しようとする場合、実際には、表面層には45%程度の圧縮セットが発生し、台板部位に5%程度の圧縮セットが生じることを表5-1および3で述べた。これに伴って、台板部位には図5-15(A-2)に示すように、直角方向の変形が生じる。表層部位は、フェノール樹脂によって固定されているが、台板部位における変形は、ドラインセットされているにすぎない。したがって、第1回目の吸水処理によって台板部位の直角方向への変形は回復し、乾燥によって収縮する。そのため、図5-16(A)に示すように、乾燥時には反りがプラス側に発生する。吸水時には、台板部位が接線方向に膨潤して反りは軽減する。2回目以降の吸水、乾燥繰り返しによる曲率の変化は、台板部位の接線方向における膨潤、収縮によるものである。図5-13において、樹脂処理しなかった試験片では、上述の変形と逆の挙動が観察される。すなわち、乾燥時に反りがマイナス側に発生する。第2章においてドラインセット材を水分によって回復した場合の回復度は、70%程度であることを述べた。したがって、ドラインセットのみによって固定されていた表層部位は、第1回目の吸水処理によって、かなりの量が回復するが、一部が残留ひずみとして残ることになる。このため、表層部位の比重が台板部位

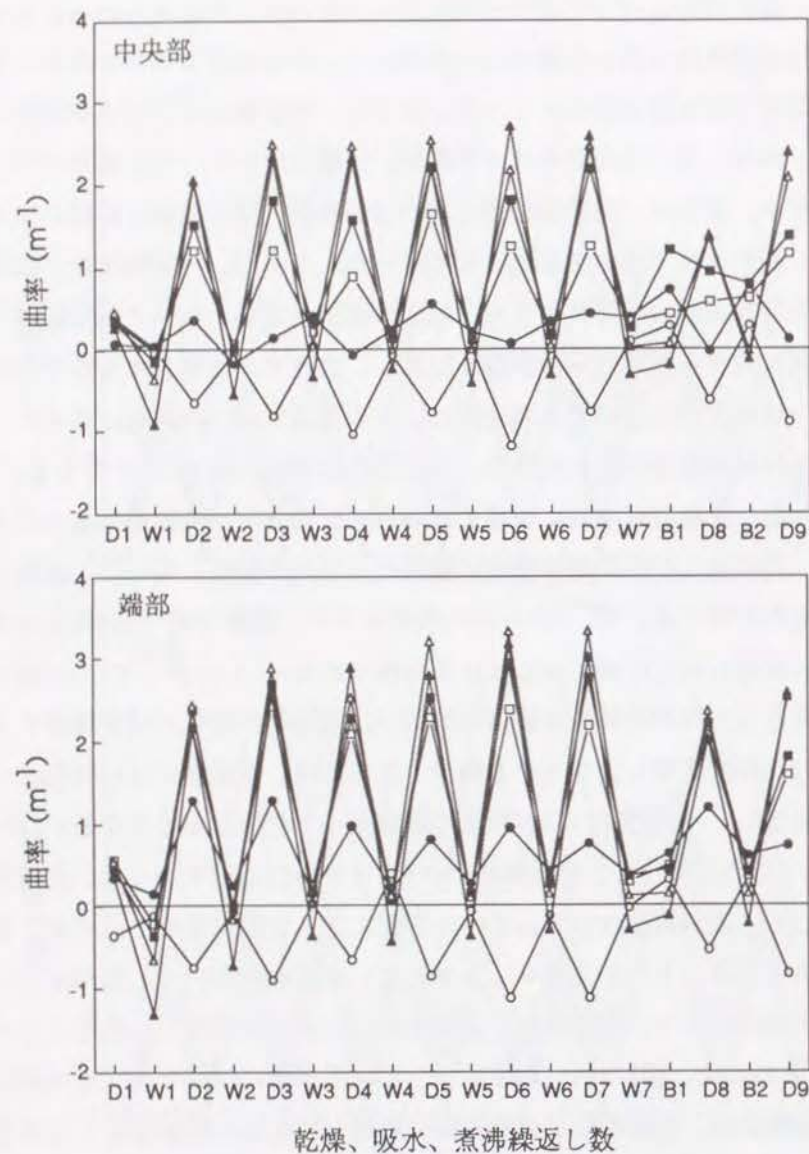


図5-13 表面層圧密化処理木材の乾燥、吸水、煮沸繰返しによる反りの変化

注) フェノール樹脂処理水溶液濃度は、○が0%、●が5%、□が10%、■が15%、△が20%、▲が30%

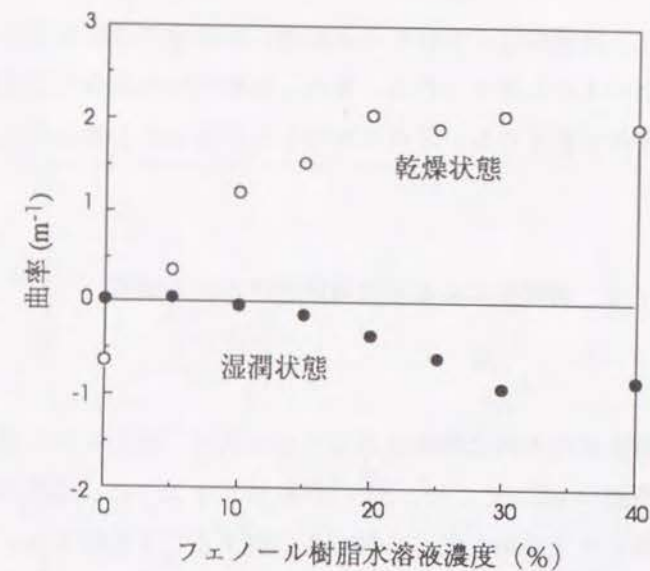


図5-14 表面層圧密化処理木材に発生する反りとフェノール樹脂水溶液濃度との関係

注) ○は乾燥状態、●は湿潤状態

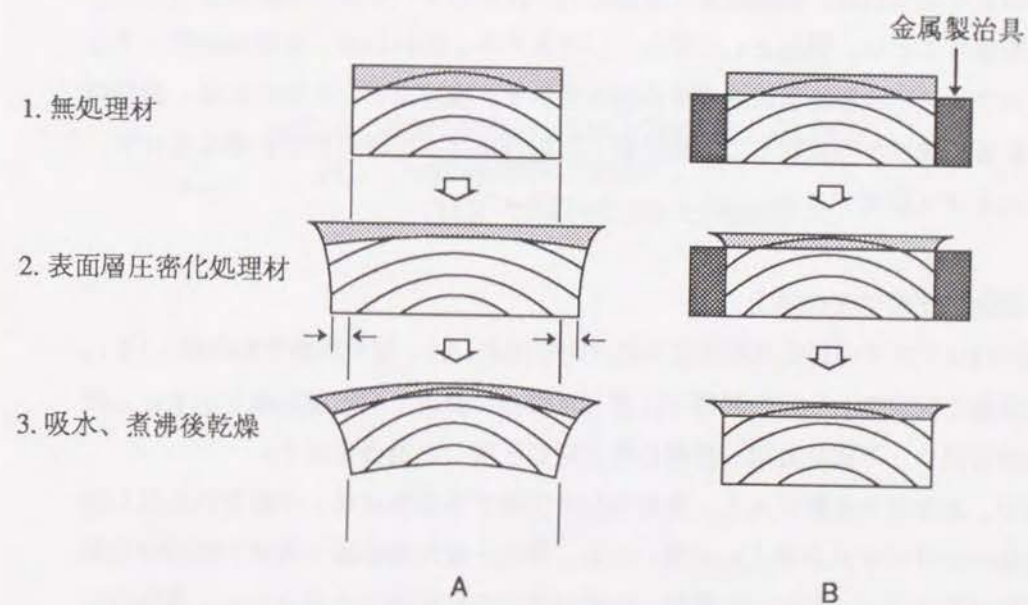


図5-15 横拘束の有無による反りの発生

に比べて高くなり、表層部位の水分による膨潤、収縮量が台板部位のそれに比べて大きくなることによると考えられる。また、試験片の木表側を圧密化しているため、木材が本来有する反りも、これに寄与しているものと考えられる。

8. 横拘束による表面層圧密化木材の調製

8.1 反りの軽減

前項で、表面層圧密化木材に発生する反りの原因が、変形に伴う直角方向への伸長であることを述べた。そこで、図5-15(B)に示すように、治具を用いて製造時に台板部位に発生する直角方向への伸長を抑制することを試みた。

横拘束して調整した表面層圧密化木材の乾燥、吸水、煮沸繰り返しによる反りの変化を図5-17に示す。横拘束した場合、吸水時にマイナス側に反りが発生し、乾燥時に反りがなくなる。これは、拘束した場合、台板部位に圧縮方向に対して直角方向への伸長がないため、製造直後に内在する応力がなく、乾燥状態で安定な状態となっているため、吸水、乾燥に伴って台板部位が膨潤、収縮を繰り返したのと考えられる。製造直後に内部応力が存在しないこと、乾燥状態で目的の形状を保つことは、製品として望ましいであろう。図5-18は、乾燥時に発生する反りとフェノール樹脂水溶液濃度の関係を示す。横拘束がない場合には、樹脂処理の影響を受けるのに対して、横拘束した場合には、樹脂処理の影響を受けず、曲率はほぼ-1程度である。

8.2 表面層圧密化度の向上

図5-19は、スギ辺材を気乾状態で横方向を拘束(A)、気乾状態で拘束無し(B)、飽水状態で拘束無し(C)の状態での圧縮した場合の荷重-変形量曲線を示す。上図は放射方向に、下図は放射-接線45度方向に圧縮した場合を示す。

両図で、AとBを比較すると、放射方向に圧縮する場合には、圧縮方向に対し直角方向への材の伸長がほとんど無いため、荷重-変形量曲線に及ぼす横拘束の影響は極めて少ない。しかし、放射-接線45度方向に圧縮する場合には、直角方向への伸長が大きいため、荷重-変形量曲線に差が現れる。この場合、拘束した時

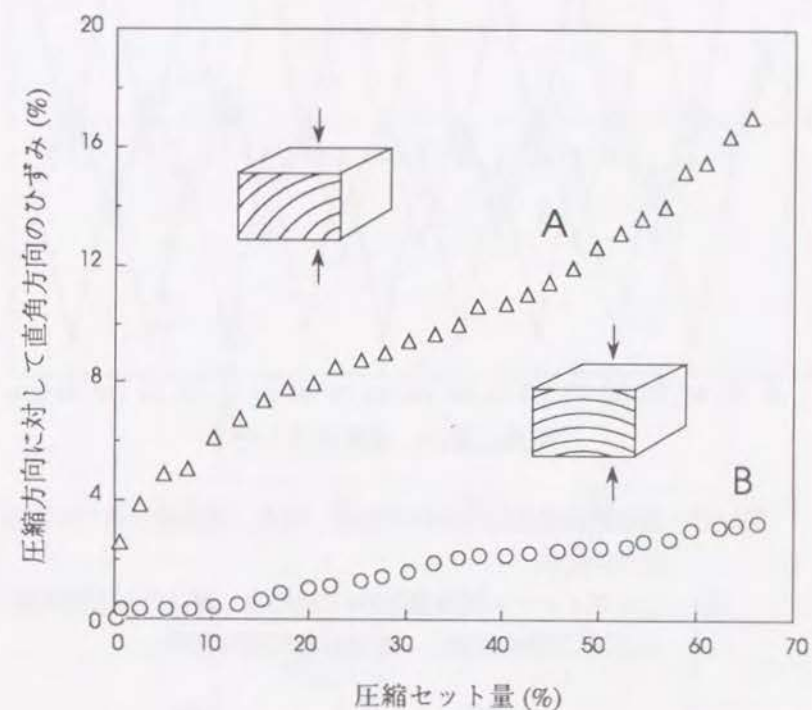


図5-16 圧縮方向に対して直角方向に生じるひずみ
注) ○は放射方向に圧縮変形、
△は放射-接線45度方向に圧縮変形

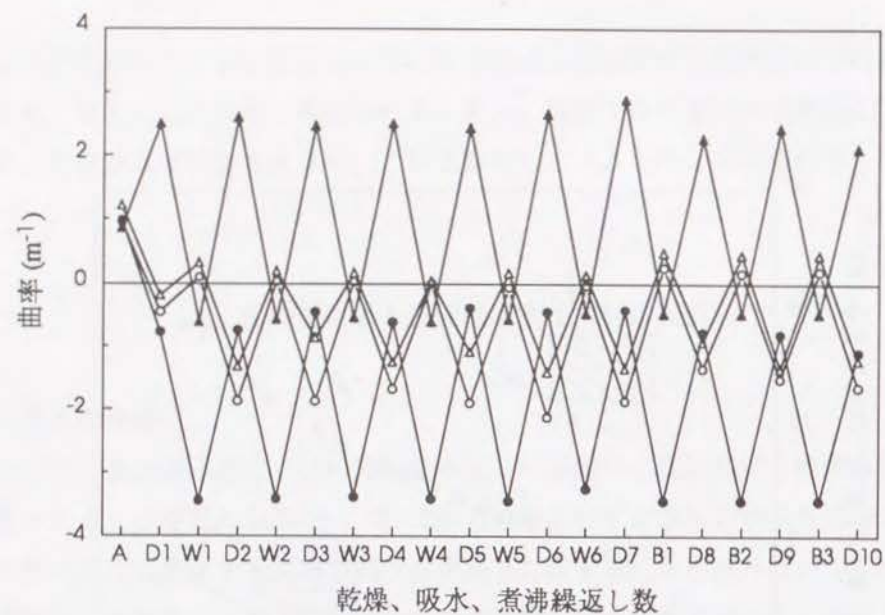


図5-17 表面層圧密化処理木材の乾燥、吸水、煮沸繰返しによる反りの変化

注) ○はフェノール樹脂濃度0%で横拘束、●は20%で横拘束、△は0%で横拘束無し、▲は20%で横拘束無し

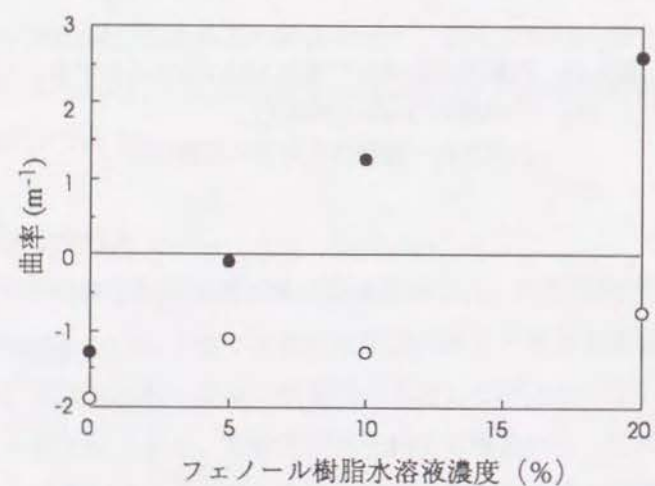


図5-18 表面層圧密化処理木材に発生する反りとフェノール樹脂水溶液濃度との関係

注) ○は横拘束、●は横拘束無し

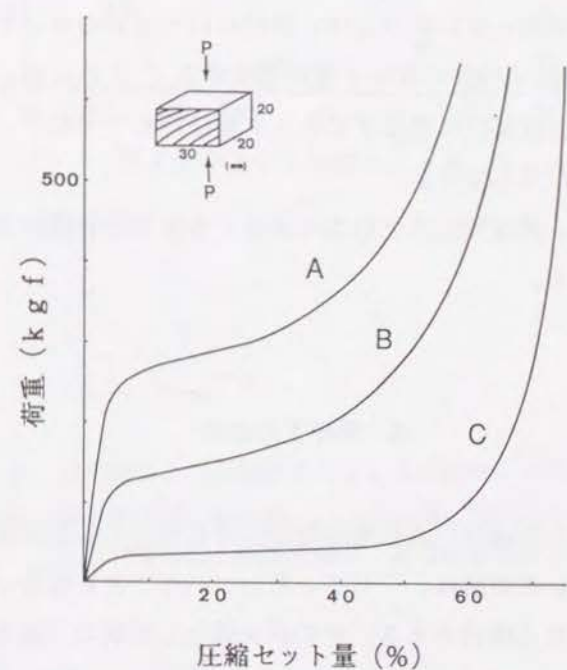
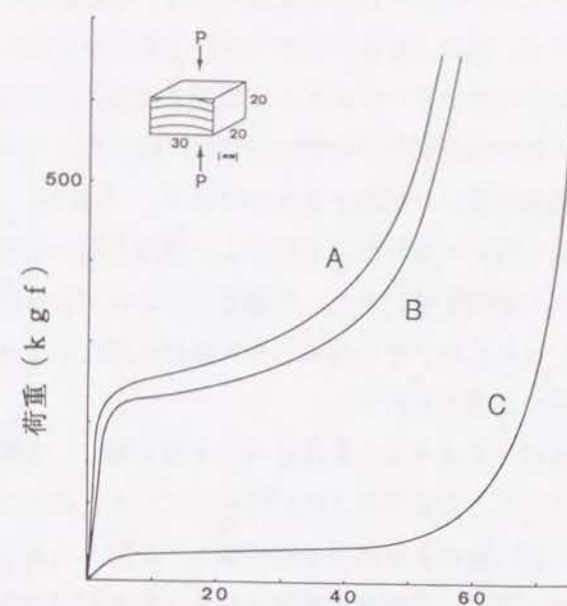


図5-19 木材を放射方向(上図)および放射-接線45度方向(下図)に圧縮変形する時の荷重と変位の関係

注) Aは乾燥状態で横拘束、Bは乾燥状態で横拘束無し、Cは飽水状態で横拘束無し

の降伏応力は、拘束しない時のその約2倍となり、放射方向に圧縮した場合のそれにほぼ等しくなる。先に、材中央部では表面圧密部位に高いセット量が発生し、台板部位でのひずみが小さいのに対し、端部では表面圧密部位のセット量が低下し、台板部位におけるひずみが増加することを述べた。これは、台板部位の圧縮方向による弾性率の違いに起因するものである。したがって、図5-15(B-2)に示すように、治具を用いて台板部位を拘束し、直角方向への伸長を抑制すると、台板部位での弾性率を増加させ、また、年輪方向によらず台板部位に現れるひずみの分布はほぼ均一になり、その結果、台板部位に発生するセット量を減少させることができるものと考えられる。

図5-20は、表面層に与えようとする圧縮セット量に対し、実際に発生する圧縮セット量を表面層(○)と台板部位(△)で示している。白抜きの測定値は横拘束せずに、黒抜きの測定値は台板部位を横拘束して調製した表面層圧密化木材についての結果を示す。図中、実線は表層部に与えられる理想的な圧縮セット量を示す。台板部位を拘束しない場合には、目的の80~90%のセット量が表層部に発生し、台板部位には5~10%のセット量が発生する。それに対して、台板部位を横拘束した場合、台板部位に発生するセット量は極めて少なく、表層部にはほぼ理想的なセット量が発生する。

以上の結果から、表面層圧密化処理に及ぼす台板部位の横拘束の効果は極めて大きいと判断される。

9. 溝加工の改良

木材表面に加工した溝は、表面層の特定部位に均一に樹脂水溶液を注入するために不可欠である。この溝は、デザインとして利用できる場合は良いが、時として製品の美観を損ねる場合がある。その解決策として次の方法を提案する。

図5-16で述べたように、木材に横圧縮を与える場合、圧縮方向によっては、圧縮方向に対して直角方向に著しく伸長する。この性質を利用して、図5-21(A)に示すように、年輪方向を考慮して接着剤を塗布した埋木を施し、表面層圧密化と同時に圧縮することを試みた。図5-22に、結果の一例を示す。埋木の横方向への

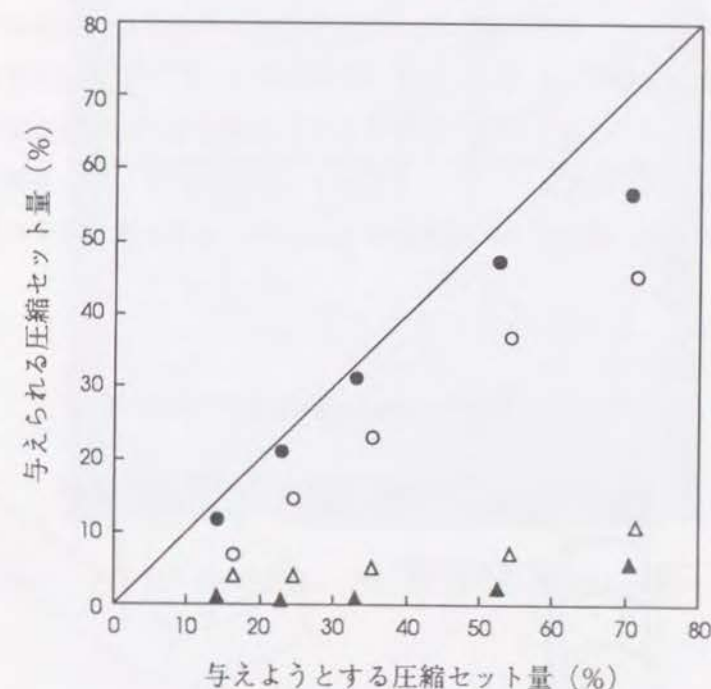


図5-20 表面層および台板部位に生じる圧縮セット量

注) ●は表面層、横拘束、○は表面層、横拘束無し、
△は台板部位、横拘束無し、▲は台板部位、横拘束

材の伸長によって隙間は塞がれ、溝が完全に埋まっている様子が観察される。

次に、図5-21(B)に示すように、溝を木材の繊維走行方向に対して斜めに施すことを試みた。図5-23は、繊維方向に対して角度を変えて幅2mmの溝を施した場合の溝幅の変化を示す。繊維方向に対して直角方向に溝を施した場合には、溝の幅はほとんど変化しない。しかし、斜めに溝を施すと、溝の幅は減少する。溝は、繊維方向に対して45度に施したものでほぼ完全に消滅する。この時の木口断面の変化の様子を図5-24に示す。写真から圧縮によって溝が消滅している様子が観察される。このように、溝の幅と角度を考慮することにより、溝は完全に消滅する。

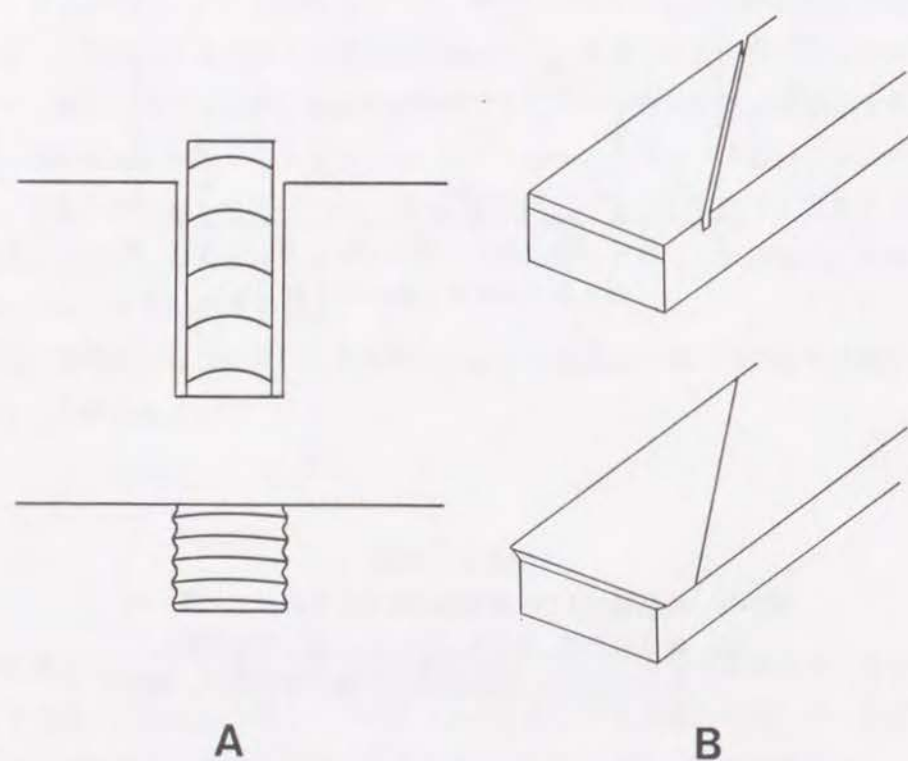


図5-21 圧縮方向に対して直角方向への材料の伸長を考慮した溝加工の改良例

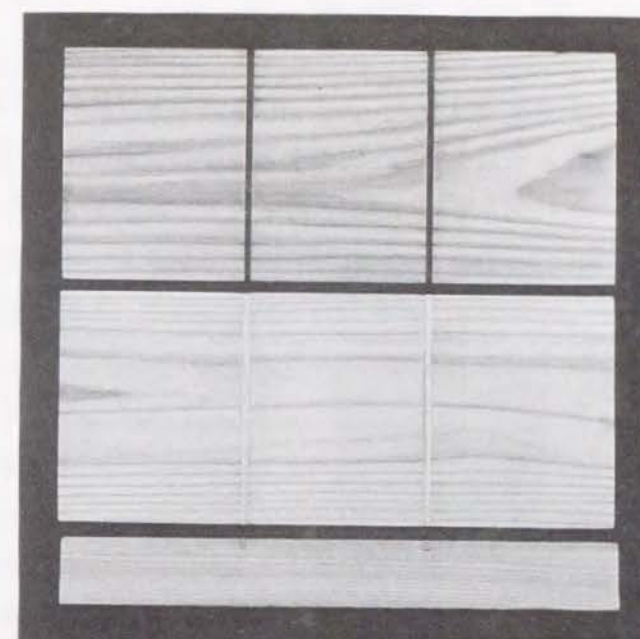


図5-22 埋木を施した表面層圧密化処理木材の一例

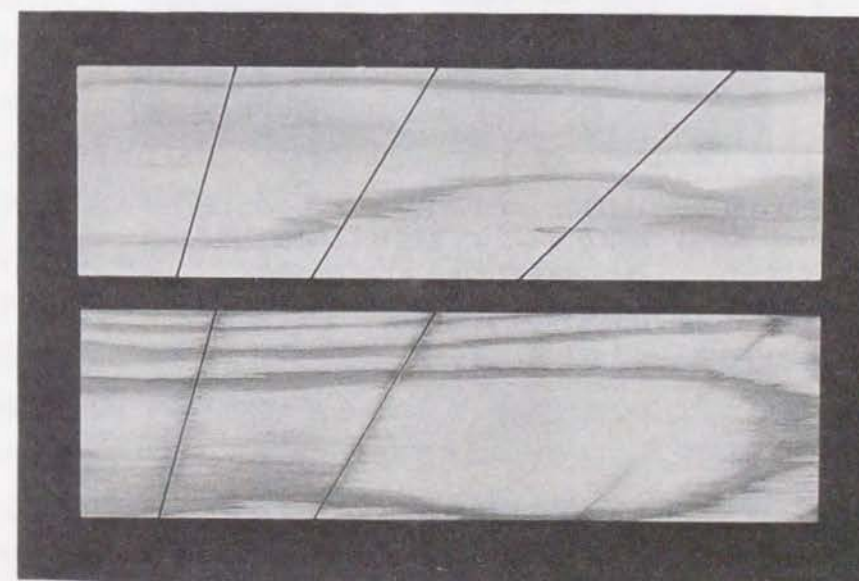


図5-23 溝の角度と圧縮変形に伴う溝幅の変化
注) 圧縮変形前の溝幅は2mm

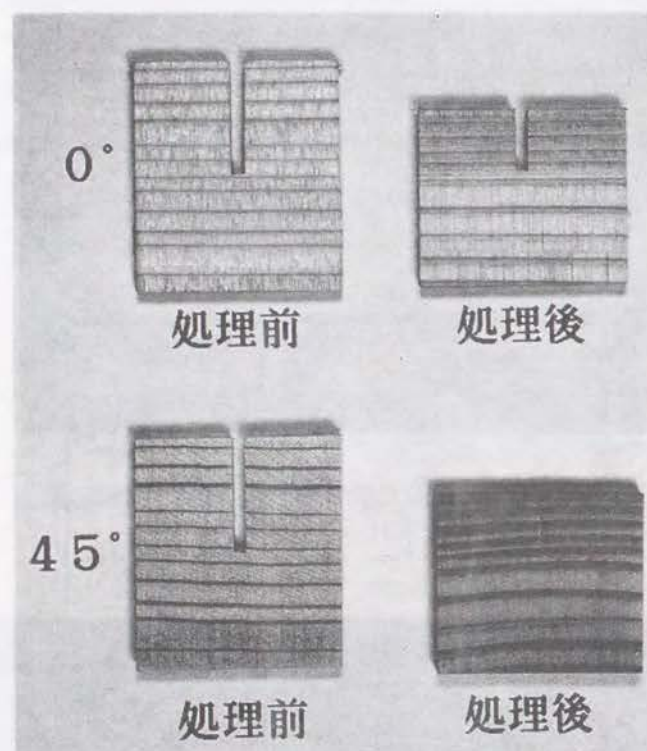


図5-24 繊維方向に対して90度および45度に施された溝の圧縮変形に伴う木口断面の変化

注) 圧縮変形前の溝幅は2mm

10. 結言

外観の優美さや比強度が大きいことなど、木材が本来有する長所を損なうことなく、表面硬さや耐摩耗性等の表面性状の改善をはかることを目的として、軟質針葉樹材を用いて表面層圧密化木材の調製に関する検討を行った。また、表層部位の変形をフェノール樹脂初期縮合物を用いて永久固定することを試み、水溶液濃度および水溶液注入前の試験片の含水率が表面層圧密化に与える影響、表面圧密化処理および樹脂処理が耐摩耗性、表面硬さ、寸法安定性に与える影響について検討した。

木材の繊維方向で大きい溶液浸透性を利用した溝加工法を提案した。これによって、製材表面層の特定部位への溶液注入を可能とし、連続したブロックで表面層と台板部位に水分傾斜を与えることができた。この溝は、圧縮方向に対する直角方向への材の伸長を考慮して消滅させることができた。マイクロ波加熱を応用し、水分の存在する表面層を選択的に加熱させることができた。

圧縮時の表層部位と台板部位での水分および温度傾斜が、両部位でのセット量の差となって現れる。しかし、樹脂水溶液注入前の含水率を8%以下に調整した試験片では、樹脂水溶液注入の際に破壊が生じたものがあった。破壊の発生を防ぐには、樹脂水溶液注入前の含水率を10~15%に調整することが望ましいと考えられる。

表層部位は、フェノール樹脂初期縮合物処理によって、ほぼ完全に固定された。

表面層のみを圧密化し、樹脂処理するため、処理材は不均質な積層体となり、水分の吸脱着に伴って著しい反りが発生した。

耐摩耗度は、全ての試験片で素材より向上した。ただし、低濃度のフェノール樹脂によって処理した試験片では、若干低い値を示した。表面硬さは、試験片の中央部と端部で若干の差が認められたが、処理表面全域にわたり素材に比べて十分向上した。

表面層圧密化木材を調製する際、台板部位を横拘束することは、表層部と台板部位のコントラストが大きくなり、乾燥状態での反りが軽減するなど、有効な手段であることが分かった。

- 1) Inoue, M.; Norimoto, M.; Otsuka, Y.; Yamada, T.: Mokuzai Gakkaishi, 36, 969-975 (1990).
- 2) 井上雅文; 則元 京; 大塚康史; 山田 正: 同上, 37, 234-240, (1991).
- 3) G. L. Comstock: Wood and Fiber Sci., 1, 283 (1970).
- 4) M. A. Palin; J. a. Petty: Wood Sci. Technol., 15, 161 (1981).
- 5) 柴田長吉郎: 工業用マイクロ波応用技術, 電気書院, 1986, p. 9.
- 6) 森 光正; 安田博彦: 木材学会誌, 32, 777-781 (1986).
- 7) 森 光正: 同上, 32, 782-786 (1986).

軟質木材の強度的性質や表面物性を改善するには、横方向に圧縮大変形させることが有効である。変形は、乾燥によって一次的に固定されるが、水分と熱の作用では元の形状に回復することが知られている。そのため、圧縮木材を工業材料として利用するには、変形の永久固定が重要な課題となる。

第1章では、スギ材を用いて、放射方向に変形した圧縮セット材を調製し、その物性および水分と熱による変形の回復を調べた。セット材の比重、曲げヤング率、曲げ強度、耐摩耗度、ブリネル硬さは、圧縮セット量の増加に従い急激に増加した。また、耐摩耗度の測定値の散らばりは、セット量の増加とともに減少した。セット量80%以上の試験片では、顕著な破壊が認められ、回復量が著しく低下した。破壊が始まるセット量は、細胞内腔が消失する時のそれにほぼ一致した。巨視的な破壊が認められないセット材を煮沸した時の回復度の平均値は、セット量に関係なく約85%であった。セット材および回復材を走査型電子顕微鏡で観察したところ、細胞壁の切断や剥離は認められなかった。

第2章では、木材に与えた変形を永久固定する方法として、軟化の阻止、架橋の形成、回復力の解放の3通りを提案した。乾燥状態のセット材は、温度によらず全く回復しなかった。セット材の吸水による回復は、変形を与えた時の温度が高くなると低下した。変形の回復は、回復温度の上昇に従って増加した。変形時の温度になると変形はほぼ完全に回復した。アセチル処理したセット材の吸水による回復は、アセチル含量が増加するに従って減少したが、アセトン注入によるそれは増加した。以上の結果から、水素結合が切断された後の変形の回復は、木材成分の膨潤と加熱による軟化の程度に従うこと、また、変形時の軟化状態が再現されると、変形はほぼ完全に回復することが分かった。この結果、セット材の軟化を阻止することによって、変形の回復は抑制できると判断された。気相ホルマール処理したセット材は、吸水および煮沸によって回復しないが、10規定の硫酸処理によって回復した。ホルマール処理によって木材成分間に形成される架橋がマイクロフィブリルのすべりを拘束し、細胞壁の変形を固定していることが明かとなった。この結果、変形した状態で、木材成分間に水分に影響を受けない結合を形成すると、変形は永久に固定すると判断された。二酸化イオウおよび

塩酸、酢酸処理で、変形の回復は軽減した。これは、強酸と加熱処理によって、木材成分が酸加水分解されたことによるものと推察された。この結果、変形した状態で、木材成分が分解されることによって、凍結されている弾性回復力を解放すると、変形の回復は抑制できると判断された。

第3章では、オープン中で熱処理およびオートクレーブ中で水蒸気処理したセツト材の水分と熱による回復を調べた。また、寸法安定性および機械的性質についても調べ、それらを比較検討した。熱処理温度、時間の増加とともに変形の回復は抑制され、180℃では20時間、200℃では5時間、220℃では3時間程度で、変形は完全に固定された。熱処理材の抗膨潤能(ASE)は、処理温度、時間の増加とともに増加するが、その最大値は50%程度であると判断された。また、ASEと回復度の間に、負の相関関係が認められ、変形が完全に固定される時のASEは約40%であった。高圧水蒸気処理においても、処理温度、時間の増加とともに変形の回復は抑制され、180℃では8分間、200℃では1分間以内で、変形は完全に固定された。熱処理および高圧水蒸気処理によって変形が永久固定される理由として、木材成分の一部が分解されてフレームワーク・マトリックス構造がゆるみ、蓄積されていた弾性回復力が解放されること、凝集構造の増加から推察される分子間の架橋の形成、吸湿性の高いヘミセルロースが化学変化することによる疎水化などが考えられた。変形が完全に固定される熱処理および高圧水蒸気処理による曲げヤング率、曲げ強度、色差の変化は、それぞれ約-5%、-36%、29%、および-7%、-5%、13%であった。

第4章では、メラミン樹脂およびフェノール樹脂初期縮合物処理による、圧縮変形の永久固定について検討した。重量増加率は、水溶液濃度の増加に従いほぼ直線的に増加したが、バルキング効果(BE)およびASEは、水溶液濃度10~15%程度ではほぼ平衡に達した。メラミン樹脂処理材のBEおよびASEは、同濃度のフェノール樹脂処理材のその約半分であり、これらの値は、煮沸によって著しく低下した。両樹脂とも水溶液濃度15%以上の処理で、圧縮変形はほぼ完全に固定された。樹脂処理による圧縮変形の永久固定には、細胞壁実質に付与される寸法安定性が大きく影響するものと考えられ、ASEが40%程度の処理で、変形は完全に固定された。ただし、変形によって細胞壁同士の接触が始まると、上述の機構に加え、細胞壁同士の接着による回復抑制効果が付加すると判断された。曲げヤング

率、曲げ強度、耐摩耗度は、低濃度の処理で一旦低下し、水溶液濃度15%程度から増加した。表面硬さは、水溶液濃度の増加に従いほぼ直線的に増加し、25%処理で無処理材の約2.1倍となった。フェノール樹脂処理によって材色は著しく変化した。メラミン樹脂処理によるそれはほとんど認められなかった。メラミン樹脂処理材のカーボンアーク光照射による材色変化は、無処理材に比べ低減した。また、この傾向は、水溶液濃度が高いほど顕著であり、メラミン樹脂処理による効果であると判断された。

以上、木材を横方向に圧縮すると強度的性質が向上し、変形は各処理によって永久固定することが可能であった。しかし、材全体を圧縮する場合、運搬や切削に問題が生じると予想された。そこで、第5章では、表層部位のみを飽水状態とし、台板部位を横方向に拘束して外力を加え、木材の表面層のみを圧密化することを試みた。木材の繊維方向の溶液浸透性を利用した溝加工法を提案し、これによって表面層の特定部位への溶液注入が可能となった。この溝は、圧縮方向に対する直角方向への材の伸長を考慮して消滅させることができた。また、マイクロ波加熱を応用し、水分の存在する表面層を選択的に加熱することができた。この結果、表層部位、台板部位に、それぞれ48%、2%の変形を与えることができた。変形された表層部位は、フェノール樹脂によって、ほぼ完全に固定された。耐摩耗度は、全ての試験片で素材より向上した。表面硬さは、試験片の中央部と端部で若干の差が認められたが、処理表面全域にわたり素材に比べて十分向上した。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始、御指導と激励を賜った京都大学木質科学研究所、則元 京教授、また、本論文のとりまとめに際し、多くのご教示を頂いた京都大学農学部、白石信夫教授および京都大学木質科学研究所、石原茂久教授には、心から感謝の意を表します。

有益な御助言と御指導を賜った京都大学名誉教授、山田正教授、京都大学木質科学研究所、師岡敏朗助教授、野村隆哉助手、秋津裕君ならびに同研究所木質バイオマス部門物性制御分野および旧京都大学木材研究所木材物理学部門の各位に心から感謝致します。

神戸大学教育学部、青木務助教授、京都大学木質科学研究所、今村祐嗣助教授、川井秀一助教授、京都府立大学農学部、梶田 熙教授、飯田生穂講師、矢野浩之講師、岐阜大学、棚橋光彦教授、和歌山県林業センター、大塚康史主任研究員、大一ウッド株式会社、颯川五郎社長には、それぞれの立場から有益な御指導、御助言、御援助、激励を賜りました。ここに、深く感謝致します。